SÉRIE VIII. — TOME III. N° 5. MAI 1942.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

SUR LE MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE

Par M. R. AUDUBERT.

Sommaire. — En faisant intervenir l'énergie d'activation des ions dans les phénomènes de l'électrolyse et en tenant compte des processus d'ionisation des produits de la décharge, on obtient une relation représentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel qui est vérifiée par l'expérience dans un très grand domaine des potentiels. La théorie ainsi développée permet de déterminer les énergies d'activation des différents processus; elle révèle, en outre, le mécanisme complexe de toute décharge.

1. Introduction. — La théorie thermodynamique des piles réversibles ne fournit aucune précision sur le mécanisme intime des réactions électrochimiques; elle conduit uniquement à la relation fondamentale donnant la variation d'énergie libre de la transformation dont la pile est le siège.

On peut, en général, obtenir des renseignements précieux sur le mécanisme d'un phénomène en en faisant l'étude cinétique. C'est ainsi qu'en Chimie, on peut déceler les états intermédiaires grâce auxquels un système passe d'un état initial donné à un état final donné, en suivant, au cours du temps, les différents aspects de cette transformation. En Électrochimie, la méthode cinétique est rarement utilisée; les réactions électrochimiques sont, en effet, en général des réactions très rapides dont l'étude exigerait l'emploi de l'oscillographe. Mais si, grâce à un courant d'électrolyse, on porte l'électrode à un potentiel éloigné du potentiel d'équilibre, une dissymétrie apparaît créant un phénomène de polarisation. L'étude de cette polarisation est, comme nous allons le voir, extrêmement instructive.

Les conséquences que l'on en peut tirer apportent, en effet, des données précieuses à la connaissance du mécanisme profond de la réaction électrochimique de décharge.

2. Processus de décharge des ions. — Si l'on considère, par exemple, un anion, le processus de décharge peut être représenté par le schéma suivant :

$$\overline{A} \rightarrow A + \Theta.$$

Sous l'action du champ électrique créé au voisinage de l'électrode, un électron Θ est arraché à l'ion et passe dans le métal en rentrant ainsi dans l'économie générale du circuit, en même temps, l'atome A, libéré, peut soit se dégager à l'état gazeux (Cl_2, F_2), soit participer à des réactions secondaires, ce sera, en particulier, le cas de l'ion OH^-, qui, par décharge, passe à l'état de radical OH, lequel se combine avec un de ses semblables pour donner :

$$OH + OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} H_2.$$

Le phénomène primaire, la décharge proprement dite, d'un anion doit être un processus endothermique, l'arrachement d'un électron exigeant une dépense d'énergie. Au surplus, les phénomènes ne se produisent pas aussi simplement, il ne faut pas oublier, en effet, que la plupart des ions sont hydratés; dans ces conditions, la décharge de l'ion doit s'accompagner d'un phénomène de déshydratation qui, lui aussi, exige une dépense d'énergie. Au total, le phénomène global peut être représenté par

$$\overline{A}(H_2O)_n \rightarrow A + \Theta + nH_2O.$$

Ces considérations conduisent donc à admettre que, dans le cas des anions, le passage électrochimique de l'ion à l'état d'atome ou de radical doit être un phénomène endothermique.

Considérons maintenant un cation M^+ qui se décharge à une cathode conformément à : $M^+ + \Theta \rightarrow M$. Dans ce cas, un électron venant de la cathode prend place sur l'un des niveaux de l'ion, celui-ci passant

ainsi à l'état d'atome. Énergétiquement un tel processus est exothermique, mais il faut là encore tenir compte de l'hydratation de l'ion; en même temps que l'électron de l'électrode vient prendre place sur la ceinture électronique du cation, celui-ci doit perdre ses molécules d'eau d'hydratation; Born, Garrick, Pauling, Goldschmidt ont pu, par différentes méthodes, calculer les énergies d'hydratation des ions, qui peuvent être considérables; si bien que le processus total

$$M^{+}(H_2O)_n + \theta \rightarrow M + nH_2O$$

pourra être endothermique, exception faite, peut-être, pour les ions non hydratés : *Cs*, par exemple, dont E. Darmois a trouvé que l'hydratation devait être très faible.

En réalité, dans le cas de la décharge des cations, le signe des échanges énergétiques doit être essentiellement lié à la valeur de la chaleur d'hydratation de l'ion.

3. **Courbes : Intensité-Potentiel**. — On a coutume d'admettre couramment que les courbes potentiel-courant présentent un point anguleux caractérisant le potentiel minimum de décharge de l'ion; mais, en réalité, on obtient, dans la plupart des cas, une variation continue de l'intensité avec une région de courbure maximum. Pour des potentiels d'électrode situés très au-dessous de l'électrolyse franche, on observe un courant résiduel, toujours très faible, mais qui n'est jamais nul si longtemps qu'on prolonge l'expérience. L'existence de ces courants résiduels ainsi que la variation continue de l'intensité est parfaitement compatible, comme nous le préciserons plus loin, avec les conclusions du paragraphe précédent si l'on songe que ces dernières se rapportent à un acte individuel alors que l'expérience conduit à des résultats statistiques.

On a souvent cherché à représenter par une relation empirique les résultats expérimentaux. Ainsi, de nombreux expérimentateurs ont indiqué que, dans beaucoup de cas d'électrolyse les courbes $I=f(E)$ satisfaisaient à une relation de la forme $E=a+b\log I$ (relation de Tafel). Mais si l'on examine attentivement les données de l'expérience, on constate que cette relation ne s'applique en réalité qu'à un domaine de potentiel très limité (*fig.* 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). Les expérimentateurs ont le plus souvent négligé les données obtenues pour les faibles surtensions.

Nous allons voir que l'on peut établir une théorie générale de la décharge des ions qui rend compte de la forme de la courbe $I = f(E)$ dans tout le domaine des potentiels.

4. **Théorie générale de la décharge des ions**. — L'existence du courant résiduel s'explique aisément si les ions d'une solution ne sont pas tous dans le même état énergétique.

Les lois de la mécanique chimique nous apprennent qu'une réaction n'est possible que si les molécules possèdent une énergie supérieure à un minimum appelé énergie d'activation. De même, la réaction de décharge de l'ion exigera la mise en jeu d'une énergie d'activation : seuls les ions dont l'énergie est supérieure à cette énergie d'activation pourront prendre part au processus de décharge. Mais les réactions électrochimiques ne doivent pas être traitées par les lois de la cinétique ordinaire. Volmer [1], le premier, a montré que la vitesse des réactions aux électrodes doit faire intervenir le champ électrique. C'est ainsi que lorsqu'un ion sous l'action de ce champ arrive à l'électrode, l'énergie cinétique ev où e représente la charge élémentaire et v la différence de potentiel entre l'électrode et le liquide en contact, peut être, sinon totalement, au moins partiellement, transférée à l'ion et se retrancher, de cette manière, de l'énergie d'activation W, du processus de décharge.

Mais si les ions obéissent à la répartition de Boltzmann (1), le nombre n de ceux dont l'énergie est suffisante pour qu'ils puissent se décharger est alors donné par :

$$n = n_0\, e^{-\frac{W-\alpha e v}{kT}}$$

où n_0 est le nombre total des ions par unité de volume, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, α une constante que nous désignerons sous le nom de facteur de transfert de l'énergie cinétique. Ainsi donc, pour un champ appliqué très faible, il existera toujours quelques ions (en nombre très petit d'ailleurs) qui auront assez d'énergie pour vaincre, grâce à l'apport de l'énergie électrique, si faible soit-elle, la dépense exigée pour le processus d'activation. Au fur et à mesure que le champ extérieur croît, le nombre des ions déchargés doit naturellement s'élever. Ce nombre augmentera, d'ailleurs, rapidement lorsque le champ appliqué rendra possible la décharge des ions correspondant au maximum de la courbe de répartition énergétique.

Ainsi s'explique la variation continue de l'intensité avec le potentiel et l'existence, non d'un point anguleux parfaitement défini, mais d'une région présentant un maximum de courbure.

Ces quelques considérations vont nous permettre d'établir l'équation des courbes $I = f(E)$.

Soit un ion, cation par exemple, qui se décharge sur une électrode négative suivant le schéma $M^{+} + \theta \rightarrow M$. Désignons par W l'énergie d'activation exigée par cette réaction, par v la différence de potentiel entre la cathode et la couche liquide immédiatement

(1) Dans un travail ancien, *J. Chem. Phys.*, 1924 [2], j'avais déjà montré que l'hypothèse d'une répartition énergétique des ions permettait de retrouver la relation classique du potentiel (loi de Nernst), mais la théorie était incomplète parce qu'elle ne tenait pas compte de l'énergie d'activation introduite plus tard par Volmer.

contiguë. Le nombre des ions susceptibles de se décharger sur l'électrode est proportionnel à :

$$[M^+]\, e^{-\frac{(W-\alpha e v)}{kT}}$$

où $[M^+]$ représente l'activité, approximativement la concentration des ions au voisinage de l'électrode.

En première approximation, ce nombre est proportionnel à l'intensité, I, du courant, on a donc :

$$I = K[M^+]\, e^{-\frac{W-\alpha F v}{RT}} \qquad (1)$$

en exprimant cette relation en équivalent, F désignant le Faraday. Il y a lieu de remarquer que $[M^+]$ représente l'activité ou approximativement la concentration en ions gramme au voisinage immédiat de l'électrode, et que cette valeur peut être différente de celle correspondant aux parties profondes du liquide.

En réalité, il est possible de tenir compte de cette différence. On sait, en effet, en désignant par $[M^+]_s$ et $[M^+]$ les activités ou les concentrations respectivement à la surface de l'électrode et dans les régions centrales de la solution, que l'on a :

$$[M^+]_s = [M^+]\, e^{-\frac{\psi F}{RT}}$$

où ψ représente le potentiel électrocinétique, c'est-à-dire la différence de potentiel entre les deux zones de concentration $[M^+]_s$ et $[M^+]$. En première approximation, nous admettrons que $[M^+]_s = [M^+]$. L'équation (1) est identique à la relation de Tafel. En coordonnées logarithmiques, elle s'écrit en effet :

$$\operatorname{Log} I = \operatorname{Log} K[M^+] - \frac{W}{RT} + \frac{\alpha F v}{RT}. \qquad (2)$$

5. **Remarque sur le potentiel** v. — Dans l'équation (1), v désigne la différence de potentiel entre l'électrode et la couche liquide contiguë. Si nous précisons la répartition des potentiels, on distingue comme la figure 1 le met en évidence : 1° la différence de potentiel thermodynamique E totale, mesurée par rapport à une électrode de référence; 2° le potentiel électrocinétique ψ correspondant à un excès d'ions positifs au voisinage de la cathode.

On voit, dans ces conditions, que $v = E + \psi$.

A titre de simplification, nous admettrons et l'on peut montrer que cela est légitime, que ψ varie peu avec l'intensité, quand cette dernière n'atteint pas des valeurs trop grandes. Dans cette hypothèse, la grandeur v de l'équation (2) peut être déterminée par rapport à un système de référence convenable.

6. **Rôle du processus d'ionisation**. — Cette théorie approchée rend donc bien compte de la relation de Tafel, comme Volmer et Erdey-Grüz l'ont montré [1] pour la surtension de l'hydrogène, mais nous avons déjà indiqué que cette relation n'était vérifiée que dans un domaine limité de polarisation.

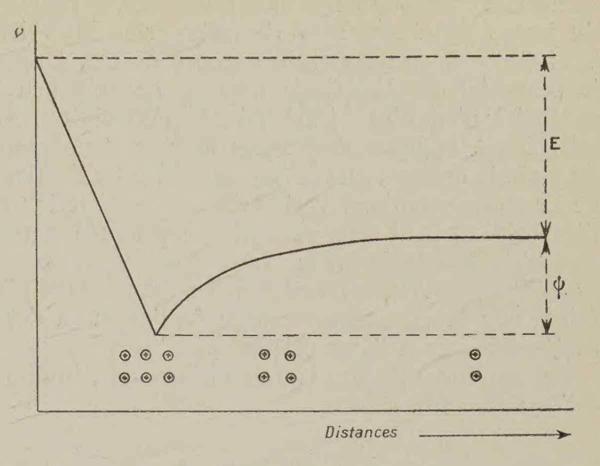


Fig. 1.

On peut obtenir une formule plus générale en tenant compte, non seulement de la réaction de décharge, mais aussi du processus inverse $M \to \ominus + M^+$ ou réaction d'ionisation. Dans ces conditions, l'intensité I du courant est la différence, par unité de temps, entre le nombre des ions déchargés et le nombre des atomes passant à l'état d'ions. On a ainsi :

$$I = K[M^+]\, e^{-\frac{W-\alpha F v}{RT}} - K'[M]\, e^{-\frac{W'+\beta F v}{RT}} \qquad (3)$$

où W' représente l'énergie d'activation de la réaction inverse, β le coefficient de transmission de l'énergie cinétique et $[M]$ l'activité ou la concentration des atomes déposés sur l'électrode. Dans ce cas, l'énergie cinétique $\beta F v$ s'oppose à la réaction inverse, aussi est-elle affectée au signe $+$.

Déjà, nous pouvons remarquer que la réaction d'ionisation sera plus ou moins importante suivant la nature du cation. Avec les cations très électropositifs : Na^+, K^+, Li^+, Mg^{++}, Al^{+++}, Zn^{++}, elle interviendra même pour des densités de courants relativement élevées, tandis que pour des cations électronégatifs Hg^{++}, Ag^+, Au^{++}, Cu^{++}, elle interviendra seulement pour les faibles valeurs de la densité de courant. En d'autres termes, comme on le sait depuis longtemps, du reste, la relation de Tafel est d'autant mieux satisfaite que l'on considère des éléments plus électronégatifs.

7. **Équation définitive**. — L'équation (3) contient une inconnue $[M]$. Deux cas peuvent se présenter. En premier lieu, le processus de décharge de l'ion se fait à une vitesse supérieure à celle du passage de l'état atome à l'état cristallin (dépôt métallique) ou gazeux (OH^-, halogènes); dans ce cas, la concentration en atomes au voisinage de l'électrode croît et s'il n'y a pas de phénomène de fuite (dégagement

gazeux ou réaction secondaire, oxydation dans le cas des cations métalliques par exemple), la polarisation de l'électrode s'accroît et le courant, en fonction du temps, tend vers zéro. Ce phénomène intervient sans doute dans un certain nombre de cas, lorsque le potentiel de l'électrode dépasse de très peu le potentiel d'équilibre (surtensions très faibles). En fait, il est logique d'admettre comme l'expérience du reste le montre, que la concentration ou l'activité de la phase atomique varie très peu en fonction de l'intensité et peut être, par suite, considérée comme sensiblement égale à la valeur correspondant à l'équilibre, la vitesse de décharge de l'ion étant plus faible que la vitesse de passage de l'atome à l'état moléculaire ou à l'état cristallin.

En appliquant alors les conditions de l'équilibre à l'équation (3), on a :

$$I = 0 = K[M^+]\, e^{-\frac{W - \alpha F v_0}{RT}} - K'[M]_{\text{éq.}}\, e^{-\frac{W' + \beta F v_0}{RT}} \qquad (4)$$

où v_0 représente la différence de potentiel entre l'électrode et le liquide pour $I = 0$. On calcule ainsi $[M]_{\text{éq.}}$ qui, transporté dans la relation (3), donne, en introduisant la surtension $\eta = v - v_0$,

$$I = K[M^+]\, e^{-\frac{W}{RT}}\, e^{+\frac{\alpha F}{RT}(\eta + v_0)} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta) F \eta}{RT}} \right]. \qquad (5)$$

On voit ainsi que pour les valeurs élevées de la surtension, la relation (5) se réduit à la relation (1), ce qui satisfait bien aux résultats expérimentaux qui montrent que les phénomènes d'électrolyse pour des polarisations élevées obéissent à la relation :

$$E = a + b \log I.$$

8. **Vérifications expérimentales.** — La relation générale à laquelle nous venons de parvenir se prête à des vérifications expérimentales. Nous donnons en premier lieu une série de courbes $\log I = f(E)$, montrant nettement que la formule de Tafel s'applique uniquement dans un domaine de surtension très limité (²). On observe bien dans ces courbes obtenues en portant en ordonnées les valeurs de $\log I$ et en abscisses les valeurs de la surtension η, une portion rectiligne et même, dans certains cas, une deuxième droite dont l'interprétation sera donnée plus loin, mais la première portion linéaire est précédée d'une partie incurvée située au-dessous de la droite prolongée; ce domaine est celui où la réaction inverse d'ionisation exerce une influence importante.

Certaines de ces courbes, données à titre d'exemple, sont le résultat d'expériences effectuées dans mon laboratoire. D'autres ont été obtenues à partir de données numériques relevées dans la littérature. Comme cela a déjà été signalé, les expérimentateurs, presque toujours, ont négligé le domaine des petites polarisations, celui qui, ici, nous intéresse princi-

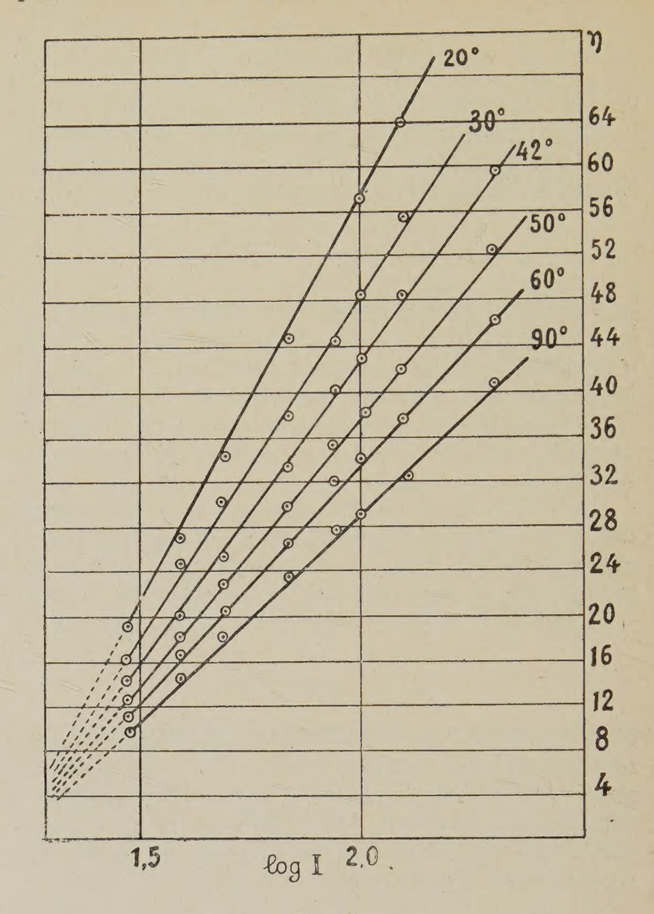


Fig. 2.

palement, aussi leurs résultats ne sont-ils pas utilisables.

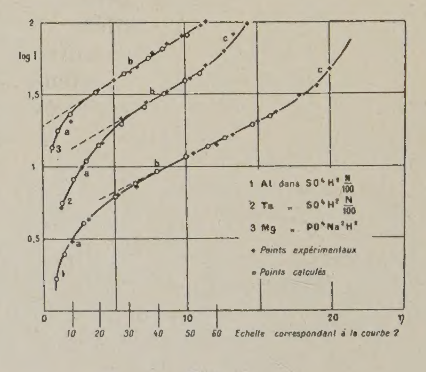


Fig. 3.

Les courbes cathodiques se rapportent à la décharge de Ni^{++} (E. P. Schoch [3] et de Co^{++} (R. Schildbach) [4] dans différents liquides et à différentes températures. Les autres fournissent des exemples

(²) Sauf le silicium (*fig.* 2) dont la polarisation anodique vérifie dans un très grand domaine de surtension la relation :

$$\eta = a + b \log I.$$

de polarisation anodiques diverses. Un premier groupe se rapporte à l'étude de la polarisation anodique d'électrodes de Ta, Si, Mg, Al (R. Audubert et S. Cornevin) [5], dans différents électrolytes,

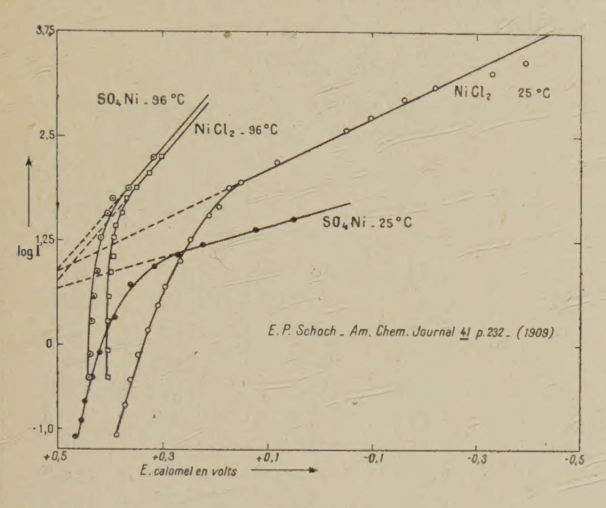


Fig. 4.

polarisations qui donnent lieu, comme on sait, à la formation de couches à haute résistance; un deuxième groupe concerne la surtension de l'oxygène par

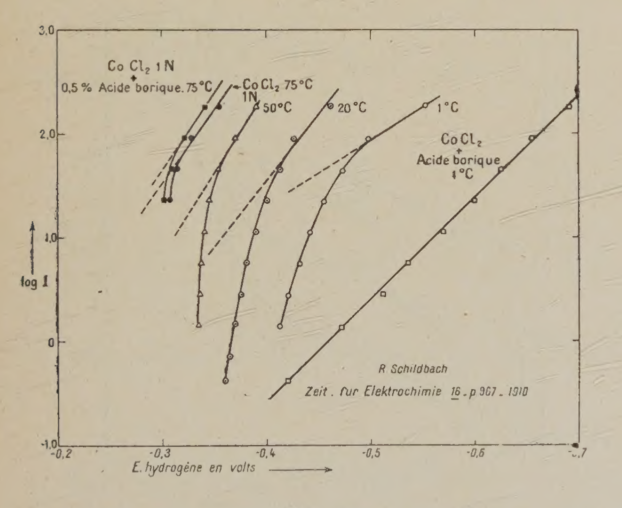


Fig. 5.

décharge d'ions $\overline{OH}$ en solution alcaline à plusieurs concentrations et à différentes températures et la surtension de l'azote par décharge de l'ion N_3^- à partir de solutions d'azotures alcalins à plusieurs températures (R. Audubert et E. Verdier) [6].

Il est possible de vérifier que la relation générale représente correctement l'allure de ces courbes. En effet, la pente de la portion rectiligne permet de calculer la valeur de α, la rencontre avec l'axe des ordonnées de la droite fournit $K[M^+]$, enfin les écarts entre la droite prolongée et la portion incurvée

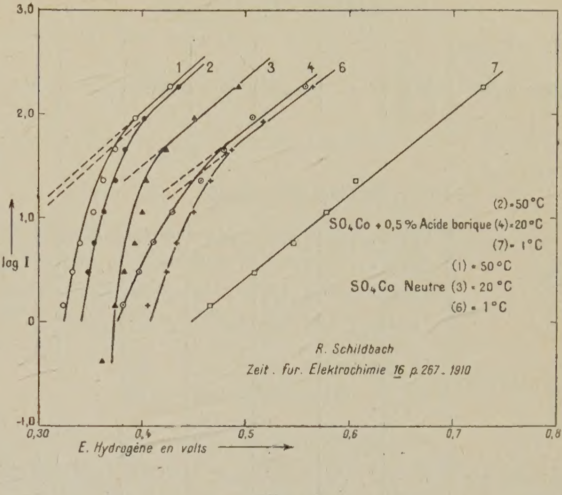


Fig. 6.

obtenue expérimentalement pour les faibles valeurs de η donnent, pour chaque point, la valeur du

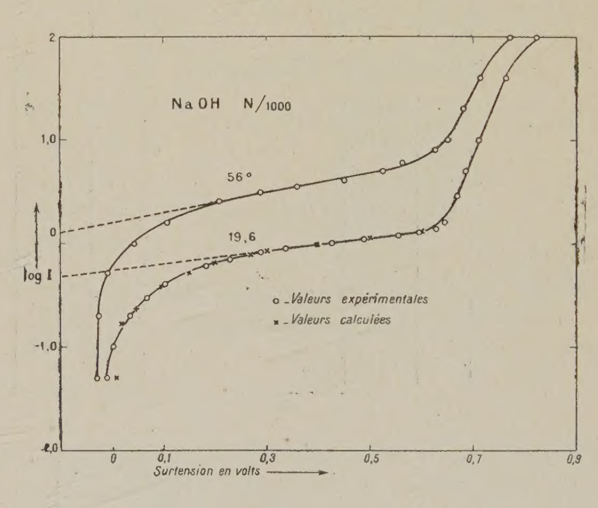


Fig. 7.

terme $e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}$. On constate effectivement (*fig.* 10, 11, 12), en portant en abscisses $\eta + v_0$, et en ordonnées $\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}$ que l'on a des droites dont la pente permet de calculer $(\alpha + \beta)$. De cette manière, toutes les constantes rentrant dans la formule générale sont calculables. Ainsi qu'on peut le voir sur les figures 3 et 7, les points calculés et observés coïncident d'une manière satisfaisante.

Le tableau suivant résume quelques-uns des résultats numériques obtenus pour les différentes constantes; γ_0 et γ'_0 représentent les ordonnées des

points de rencontre des parties rectilignes avec l'axe des ordonnés.

TABLEAU I.

Nature électrolyte.	Température.	α.	(α+β).	β.	γ_0.	α'.	γ'_0.
Polarisation anodique.							
NaOH 1 N.......	57°,0	0,124	0,664	0,54	-0,05	0,617	-4,89
	41,0	0,120	0,636	0,516	-0,30	0,584	-4,94
	21,0	0,118	0,457	0,339	-0,60	0,531	-4,99
	1,4	0,115	0,349	0,234	-0,97	0,490	-5,06
NaOH — 0,001 N.	56,5	0,063	0,300	0,237	+0,20	–	–
	20,0	0,035	0,248	0,213	-0,26	–	–
N_3Na — 1 N.....	57,0	0,135	0,313	0,178	+0,34	1,108	-7,67
	42,0	0,142	0,363	0,221	-0,08	1,050	-8,00
	20,0	0,129	0,359	0,230	-0,64	0,965	-8,36
	1,4	0,117	–	–	-1,32	0,882	-8,88

Nature électrolyte.	Température.	α.	Nature électrolyte.	Température.	α.
Polarisation cathodique.					
SO_4Ni 1 N.......	25°	0,0527	$CoCl_2$ 1 N.......	50°	0,426
	95	0,212		75	0,405
$NiCl_2$ 1 N........	25	0,090	SO_4Co 1 N......	1	0,221
	95	0,212		20	0,241
				50	0,250
$CoCl_2$ 1 N + 0,5 % acide borique...	1	0,290	SO_4Co 1 N+0,5 % acide borique...	1	0,232
	75	0,407		20	0,220
$CoCl_2$ 1 N.......	1	0,180		50	0,250
	20	0,411			

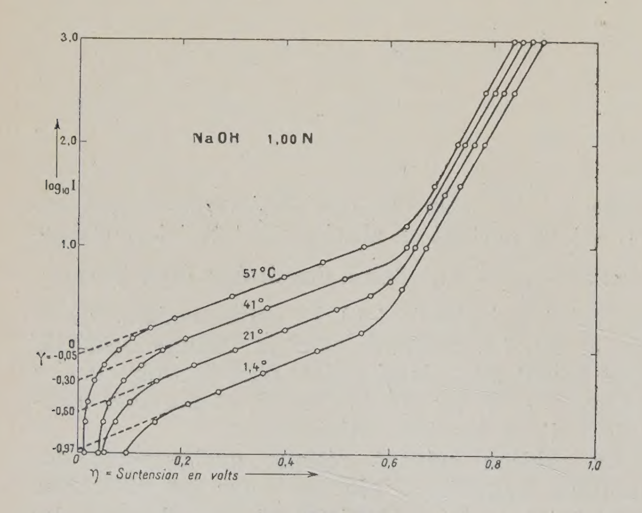


Fig. 8.

La signification physique des facteurs de transmission, α, β est difficile à préciser. On peut, en généralisant les considérations données par Polanyi [7] à propos de l'hydrogène, la rattacher aux courbes d'énergie potentielle de l'ion et à l'hydratation de ce dernier.

TABLEAU II.

Polarisations anodiques de Ta *en solution sulfurique : Vp surtension de l'électrode.*

Vp (en volts).	log Vp.	$\alpha.10^5$.	log $\alpha.10^5$.	$(\alpha+\beta).10^5$.
2,75	0,44	39	1,591	260
3,15	0,5	36	1,556	136
3,8	0,58	25,5	1,406	123
4,75	0,676	23,2	1,366	94
6,7	0,826	14,5	1,162	62,5
10,5	1,022	6,4	0,806	21,5
16	1,204	3,7	0,568	16
21,5	1,332	2,32	0,366	11,6
24,5	1,39	2,5	0,4	10,45
50,3	1,702	0,98	$\bar{1}$,99	4,25
65,7	1,818	0,445	$\bar{1}$,648	3,19
69	1,84	0,64	$\bar{1}$,806	2,26
73	1,863	0,26	$\bar{1}$,415	2,09
85	1,93	0,24	$\bar{1}$,38	1,68

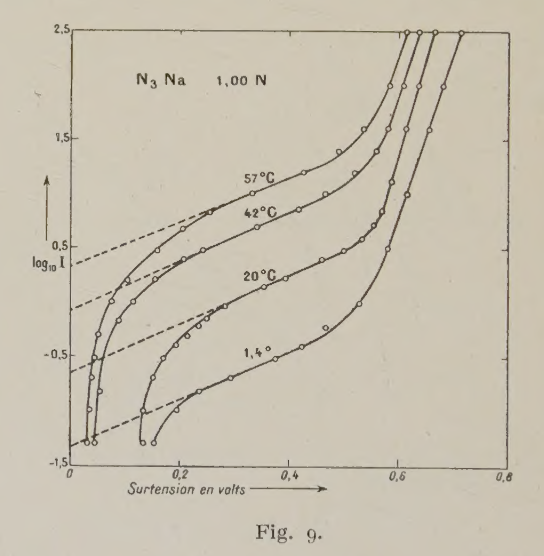


Fig. 9.

Dans la figure 13, courbe a, sont portées en abscisses les distances de l'ion M^+ à partir de l'électrode, en ordonnées, les énergies potentielles de la combinaison des ions M^+ avec le métal M. L'abscisse du minimum de cette courbe donne la position du complexe. La courbe b représente l'énergie potentielle de l'ion M^+ hydraté, en supposant qu'il n'y ait point de surtension. Le minimum de cette courbe donne la position d'équilibre de l'ion hydraté.

Si l'on envisage la déshydratation de l'ion et sa combinaison avec le métal en le rapprochant progressivement de l'électrode, le point figuratif du phénomène suit le chemin $B_0 A A_0$; W_0 représente l'énergie d'activation.

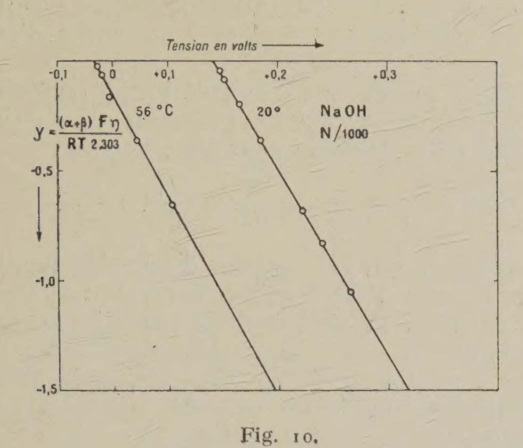


Fig. 10.

Dans le cas d'une surtension (effet de barrage, accumulation d'ions M^+), on a une courbe représentée en b'; $B'_0 B_0 = \eta$, et le processus de déshydratation de l'ion suivi de la combinaison avec le métal correspond au chemin $B'_0 \to A' \to A_0$; l'énergie d'activation étant alors W'_0. L'examen de

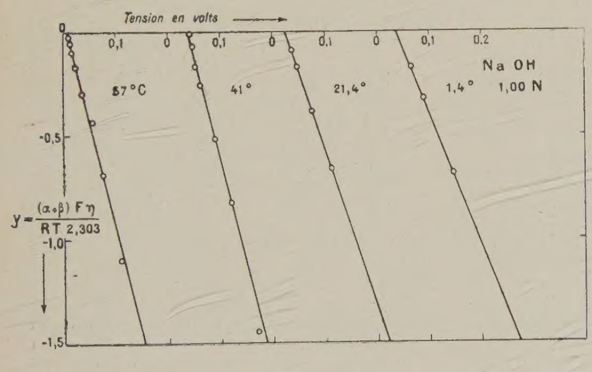


Fig. 11.

la figure montre que $W'_0 = W_0 - \eta e \alpha$ où e désigne la charge de l'électron, α un facteur plus petit que l'unité qui dépend essentiellement de la manière dont se coupent les courbes a et b'. Si au point d'intersection, la courbe a est très inclinée et la courbe b très redressée, α pourra être beaucoup plus petit que 1. Ces considérations montrent nettement que l'énergie cinétique $e v$ prise par l'ion au cours de sa décharge doit être réduite par le facteur de transfert.

L'examen de la figure 13 montre donc que la valeur de α et celle de l'énergie d'activation sont étroitement liées à la forme des courbes d'énergie potentielle des liaisons que l'ion peut contracter d'une part avec l'électrode et, d'autre part, avec les molécules d'eau du solvant. Nous avons déjà fait

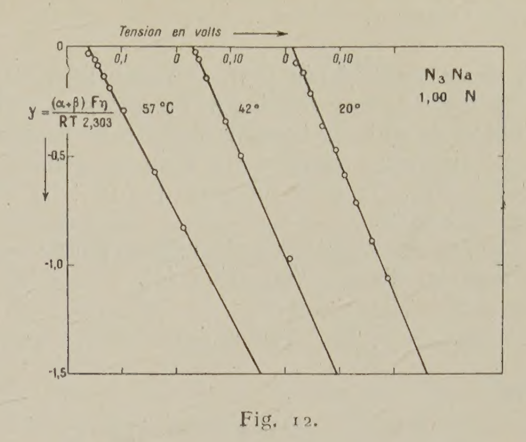


Fig. 12.

remarquer que les courbes $\log I = f(E)$ présentaient parfois deux portions rectilignes, c'est-à-dire deux valeurs α et α' des coefficients de transmission. Cette

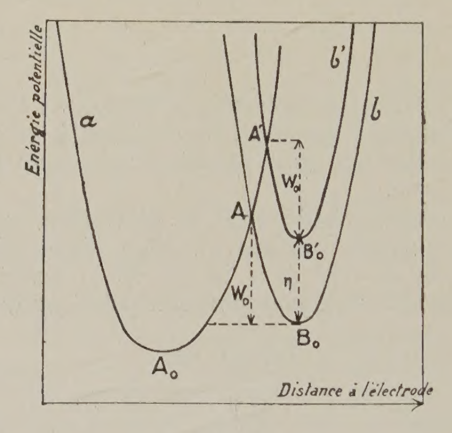


Fig. 13.

singularité peut être attribuée à plusieurs causes. Si l'on admet d'abord que la combinaison ion-électrode est indépendante du champ, l'existence de plusieurs pentes serait attribuable à la liaison ion-eau : l'influence du champ pouvant entraîner une modification de l'hydratation de l'ion, celui-ci se présenterait sous plusieurs états distincts. Mais il ne faut pas oublier qu'un effet analogue pourrait être obtenu par transformation de la liaison ion-métal, ce qui serait le cas, par exemple, de l'influence d'une altération de l'électrode. Enfin, il faut aussi signaler que les ions, sous l'action du champ électrique, peuvent être soumis à une déformation (Fajans), mais une telle explication postule que dans cette déformation un électron périphérique pourrait passer d'une orbite à une autre plus externe. Bien que les champs mis en œuvre soient considérables (10^6 à 10^7 V-cm),

cette hypothèse soulève des difficultés. Seule une étude expérimentale systématique pourra préciser la raison véritable de l'existence de plusieurs coefficients de transfert.

9. **Valeur limite de** $(\alpha + \beta)$. — Toutes les valeurs des coefficients de transmission α et β sont plus petits que l'unité, ce qui est normal puisque la quantité d'énergie cinétique transférée à l'ion ne peut être supérieure à ev. On peut montrer que $(\alpha + \beta)$ doit être égal à l'unité.

En effet, en dehors de toute électrolyse, pour $I = 0$, on doit avoir, d'après l'équation (4),

$$K[M^+]\, e^{-\frac{W-\alpha F v_0}{RT}} = K'[M]_{\text{éq.}}\, e^{-\frac{W'+\beta F v_0}{RT}}, \qquad (6)$$

ou encore

$$-(\alpha+\beta)\frac{F}{RT}v_0 = \operatorname{Log} K'' + \operatorname{Log}[M^+].$$

Cette relation n'est compatible avec la relation thermodynamique donnant le potentiel d'une électrode :

$$E = v_0 + \frac{RT}{F}\operatorname{Log}[M^+],$$

que si :

$$(\alpha+\beta) = 1.$$

En réalité, cette conclusion postule que l'électrode est réversible ce qui n'est pas toujours le cas; mais on peut dire que $(\alpha + \beta)$ doit tendre vers l'unité quand $I \to 0$.

Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi; le tableau suivant contient, à titre d'exemple, les valeurs de $(\alpha + \beta)$ dans le cas de la polarisation anodique du tantale pour plusieurs polarisations (V_p).

TABLEAU III.

V_p (en volts).	$(\alpha+\beta).10^3$.	V_p (en volts).	$(\alpha+\beta).10^3$.
2,75	260	24	10,45
3,15	136	50,3	4,25
3,8	123	65,7	3,19
4,75	94	69	2,26
6,7	62,5	73	2,09
10,5	21,5	85	1,68
16	16		

On voit facilement, en portant en abscisse log V_p et en ordonnées : $\log(\alpha+\beta)$ que l'on a des droites représentées par la relation $\log(\alpha+\beta) = 1{,}29 \log V_p - 0{,}17$. On a ainsi facilement la valeur de $(\alpha + \beta)$ quand la polarisation est nulle. ($V_p = V_0$, potentiel d'équilibre de l'électrode.) On trouve ainsi en confirmation de la théorie :

$$(\alpha+\beta) = 0{,}95.$$

Ainsi donc, les déterminations des constantes de la relation théorique satisfont bien aux exigences de cette dernière.

10. **Influence de la température et détermination des énergies d'activation.** — L'influence de la température sur l'allure des courbes $\log I = f(E)$ offre un moyen de déterminer les énergies d'activation.

En effet, considérons une polarisation suffisante pour qu'on puisse négliger le processus d'ionisation, l'équation de la décharge peut alors s'écrire :

$$\operatorname{Log} I = \operatorname{Log} K[M^+] - \frac{W}{RT} + \frac{\alpha F v_0}{RT} + \frac{\alpha F \eta}{RT}.$$

Le terme v_0 qui est contenu dans cette relation n'est pas connu d'une manière rigoureuse; v_0 représente, en effet, la différence de potentiel absolue, métal-liquide quand $\eta = 0$, elle est mesurée par rapport à une électrode de référence. A la vérité, de nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer les potentiels absolus. Certaines sont basées sur les propriétés électrocapillaires, ou la détermination des potentiels électrocinétiques, alors que d'autres relèvent de l'utilisation d'un cycle de Born-Haber. En général, sauf Benevitz, les auteurs ont trouvé pour l'électrode Hg, Hg_2, Cl_2, K Cl N un potentiel absolu de l'ordre de + 0,56 V, valeur que nous utiliserons ici.

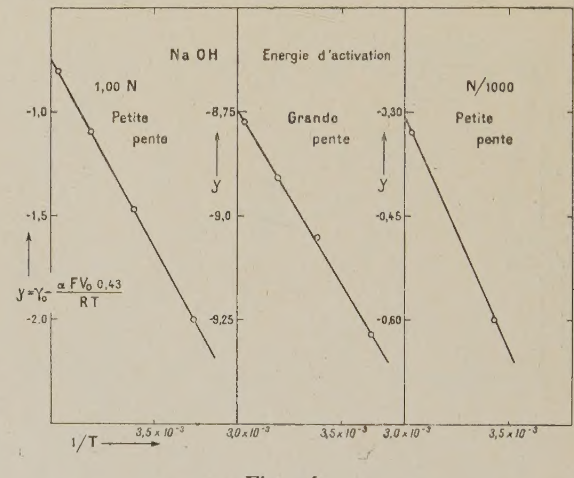


Fig. 14.

En désignant par γ_0 l'ordonnée du point de rencontre de l'une des droites avec l'axe des ordonnées, valeur déterminée expérimentalement, on a

$$\gamma_0 = \operatorname{Log} K[M^+] - \frac{W}{RT} + \frac{\alpha F v_0}{RT},$$

par suite, si l'on porte en abscisse les valeurs de $\frac{1}{T}$, en ordonnées, les valeurs correspondantes de

$$y = \gamma_0 - \frac{\alpha F v_0}{RT},$$

on a, ainsi que le montrent les courbes des figures 14 et 15, des droites dont la pente permet de calculer W.

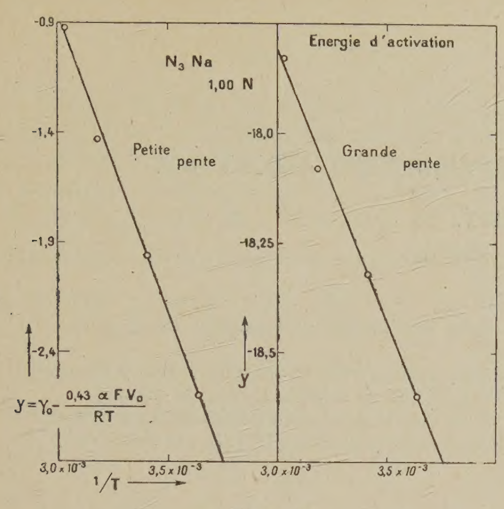


Fig. 15.

Tableau IV.

Ion.	Solution.	W_1 (en cal).	$\text{Log} K[\overline{M}]$.	W_2 (en cal).	$\text{Log} K'(\overline{A})$.
N_3^-	N_3Na 1 N..........	12700	7,30	5800	—18,0
OH^-	NaOH 1 N.........	8300	4,59	3800	— 6,14
OH^-	NaOH 0,001 N.....	3100	1,74	-	-
CO^{++}	$COCl_2$ 1 N + 0,5 % acide borique ...	14250			
CO^{++}	SO_4CO 1 N + 0,5 % acide borique ...	14300			
CO^{++}	SO_4CO 1 N + 0,003N.SO_4H_2.	14200			

Le tableau ci-dessus donne, à titre d'indication, les valeurs des chaleurs d'activation des ions N_3^- et OH^-.

Ainsi donc, des ions tels que N_3^-, OH^- peuvent, en fonction du champ, participer à des processus de décharge nettement différents. Si l'on en juge par l'écart entre les énergies d'activations correspondantes, on est entraîné à penser que les transformations dues à l'influence du champ doivent être profondes.

Conclusion. — Déjà Volmer avait montré l'importance de l'activation des ions dans la surtension de l'hydrogène. Il était arrivé à retrouver ainsi la loi de Tafel dont nous avons déjà dit qu'elle était impuissante à rendre compte de la courbe de polarisation dans toute son étendue.

Le travail précédent sur le mécanisme général de l'électrolyse montre que le rôle de l'activation ionique étendue à tous les processus élémentaires dont l'électrode est le siège, et en particulier aux réactions d'ionisations des atomes ou radicaux apparaissant à l'électrode, conduit à une relation vérifiée par l'expérience dans tout le domaine de la polarisation.

Ainsi donc, ces recherches préliminaires sur la décharge des ions montrent dès maintenant que les réactions électrochimiques au voisinage des électrodes sont loin d'avoir le caractère de simplicité qui leur est généralement attribué. L'analyse fine des courbes potentiel-courant, tout en mettant en évidence l'imperfection des relations classiques, révèle le degré de complexité du processus de décharge et permet de dissocier les différentes étapes de l'électrolyse.

Nous ne pouvons encore, en raison de l'insuffisance présente des données numériques obtenues, préciser d'une manière complète la nature profonde de ces transformations. Mais il est certain que la méthode, grâce à la possibilité qu'elle offre d'atteindre les différentes énergies d'activation, apportera une aide précieuse à la connaissance des métamorphoses des ions au cours de la décharge.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] M. Volmer, *Cinétique*, Leipzig, 1939. T. Erdey-Grüz et M. Volmer, *Zeits. f. phys. Chem.* (A), 1930, **150**, p. 203.
[2] R. Audubert, *J. Chem. Phys.*, 1924, **21**, p. 351.
[3] E. P. Schoch, *Am. Chem. Journ.*, 1909, **41**, p. 232.
[4] R. Schilbach, *Zeits. f. Electr.*, 1910, **16**, p. 967.
[5] R. Audubert et S. Cornevin, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, p. 234; *J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, p. 46.
[6] R. Audubert et E. Verdier, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, p. 870.
[7] M. Polanyi, *Act. physicochimica U. R. S. S.*, 1935, **2**, p. 505.

LES " DÉCALAGES " ENTRE L'ACTIVITÉ OPTIQUE ET L'ABSORPTION

Par Roger SERVANT.
Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Des expériences récentes ont montré que, dans une bande d'absorption, la partie « active » peut être tout à fait distincte du milieu de la bande.

L'auteur expose ces faits, en rappelant ses propres résultats et en les coordonnant à la lumière des idées théoriques actuelles. Il parle des interprétations de Lowry, Kuhn et Braun, Lowry et Hudson, Bruhat et Guénard, et enfin de celle de Condon. Il montre que le quartz peut servir à illustrer, d'une façon particulièrement typique, les conceptions actuelles. Il conclut en soulignant l'intérêt des mesures conjuguées dans les régions de transparence et d'absorption.

Il est maintenant bien établi [1] que le pouvoir rotatoire dépend de l'absorption : Sa dispersion, même dans les régions de transparence, est « commandée » par l'existence et la position de certaines bandes, dites *actives*. On observe, à l'intérieur de ces bandes, des anomalies de rotation accompagnées de dichroïsme circulaire (effet Cotton).

Mais, ce n'est que tout récemment que l'attention des physiciens a été attirée par la particularité suivante : Dans une bande, la partie active peut être tout à fait distincte du milieu de la bande. Ainsi, la portion responsable du pouvoir rotatoire peut être *décalée* par rapport au maximum d'absorption dans l'échelle des longueurs d'onde.

Ayant eu, à propos de mon travail sur le quartz, l'occasion de faire quelques remarques [2] sur cette question, je me propose d'y revenir ici en exposant l'ensemble du problème et en coordonnant les résultats encore épars à la lumière des idées théoriques actuelles.

I. — Observations dans les régions de transparence.

1. Exaltation du pouvoir rotatoire au voisinage des bandes actives. Notion de longueur d'onde propre. — Le pouvoir rotatoire augmente en valeur absolue au voisinage de certaines bandes d'absorption, appelées pour cela *actives*. L'exemple le plus typique est sans doute celui du quartz, qui devient très absorbant dans l'ultraviolet de Schumann. J'ai pu mesurer son pouvoir rotatoire dans cette région [3]; il atteint 800° au millimètre, soit plus de *cinquante fois* sa valeur dans le rouge. La figure 1 représente les résultats. Le coefficient d'absorption moyen (d'après Powell jr [4]) a été figuré en pointillé.

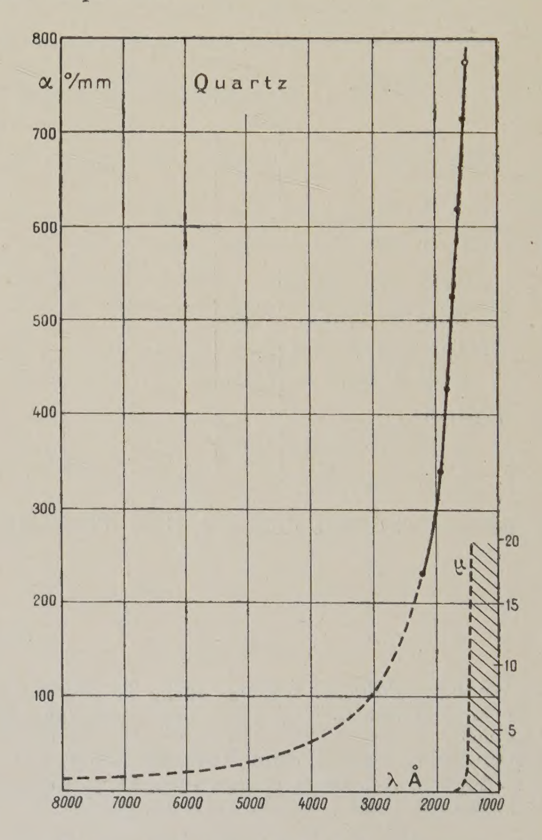


Fig. 1. — Dispersion rotatoire du quartz dans l'ultraviolet lointain (R. Servant).

La forme des courbes de dispersion, même en dehors des bandes d'absorption, dépend donc de l'existence de ces bandes.

Le fait a été démontré pour la première fois par Drude [5] qui a trouvé que, dans les régions de transparence, le pouvoir rotatoire est de la forme

$$\alpha = \sum \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

où λ désigne la longueur d'onde et λ_0 les longueurs d'onde *réduites* des bandes d'absorption *actives*.

Les théories plus récentes ont maintenu ce rôle des *longueurs d'ondes propres* λ_0 : Ainsi, la théorie de W. Kuhn [6] aboutit à la formule de Drude, avec toutefois une condition supplémentaire (¹) $\sum \frac{A}{\lambda_0^2} = 0$. Les théories quantiques [8], ainsi que la théorie de W. Kuhn dans le cas des liquides [9], introduisent un facteur de correction $\frac{(n^2+2)}{3}$ (où n est l'indice de réfraction) et aboutissent à

$$\alpha = \frac{n^2+2}{3} \sum \frac{a}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

2. **Le problème de la localisation de l'activité optique.** — La mise en équation de la courbe de dispersion permet donc de dire si le pouvoir rotatoire dépend d'une ou plusieurs bandes actives et quelles sont leurs positions.

Dans le cas des formules à un terme, la longueur d'onde caractéristique est particulièrement simple à déterminer. Il suffit d'employer le *graphique de Biot*, c'est-à-dire de porter en ordonnées $\frac{1}{\alpha}$ et en abscisses λ^2. On trouve alors une droite dont l'intersection avec l'axe des λ fournit λ_0^2. Dans le cas des formules à plusieurs termes, il subsiste évidemment plus d'*arbitraire* dans la détermination des longueurs d'onde actives.

Quoiqu'il en soit, étant donné un corps actif dont la dispersion rotatoire est connue, on peut calculer les *longueurs d'onde actives* λ_0 dont il dépend. On peut déterminer, d'autre part, les *longueurs d'onde* λ_m *des maximum d'absorption*. On peut donc comparer les λ_0 et λ_m.

Lowry a proposé de faire cette comparaison sur les composés non saturés. En effet, pour les composés tels que le quartz, les λ_m sont inaccessibles à la technique habituelle. Au contraire, les cétones par exemple, ont toutes une bande d'absorption dans le proche ultraviolet (vers 2900 Å) et les quinones une bande dans le visible.

3. **Étude de la camphoquinone.** — La camphoquinone $C^8H^{14}\langle{CO \atop CO}$ a une bande d'absorption dans le bleu. Son pouvoir rotatoire, en solution benzénique, a été étudié par Lowry et Cutter [10]. Dans l'intervalle 6700 Å-5460 Å le pouvoir rotatoire spécifique peut s'écrire

$$|\alpha| = -\frac{13,170}{\lambda^2 - 0,22352}.$$

La longueur d'onde active est donc

$$\lambda_0 = 4730 \text{ Å}.$$

Or, les mesures directes [11] ont montré que le maximum d'absorption est à

$$\lambda_m = 4675 \text{ Å}.$$

Il y a donc *décalage entre* λ_0 *et* λ_m.

Lowry a eu le mérite de souligner ce décalage à une époque où l'on croyait qu'il devait y avoir identité entre λ_0 et λ_m. Nous verrons que son opinion a été confirmée quelques années plus tard par des expériences d'un tout autre ordre.

4. **Étude du camphre.** — Le camphre $C^8H^{14}\langle{CO \atop CH^2}$ a été étudié par Lowry et Cutter [10] en solution dans le cyclohexane, depuis 6700 Å jusqu'à 4350 Å. Son équation de dispersion nécessite deux termes, elle s'écrit :

$$[\alpha] = \frac{20,007}{\lambda^2 - 0,09114} - \frac{9,2255}{\lambda^2}.$$

Le terme relatif à la bande cétonique, correspond à la longueur d'onde propre

$$\lambda_0 = 3020 \text{ Å}.$$

Or, la bande d'absorption a son maximum [12] à

$$\lambda_m = 2920 \text{ Å}.$$

Il y a donc encore décalage entre λ_0 et λ_m.

5. **Étude des dérivés halogénés du camphre.** — Lowry et son école ont aussi étudié les dérivés substitués du camphre tels que

$$C^8H^{14}\langle{CHBr \atop CO}, \qquad C^8H^{14}\langle{CBr^2 \atop CO}, \quad \text{etc.}$$

(en solution benzénique). Voici, d'après leurs résultats [13] le tableau comparatif des longueurs d'onde actives λ_0 et des maximum d'absorption λ_m :

	λ_0^2.	$\lambda_0'^2$.	λ_0.	λ_m.
α-chlorocamphre.....	0,09882	0	3140 Å	3050 Å
α'-chlorocamphre....	0,10881	0	3300	3100
α-bromocamphre.....	0,10855	0,0562	3290	3120
α'-bromocamphre....	0,10630	0,0353	3260	3140
β-bromocamphre	0,09915	0	3150	2930
αα'-dibromocamphre.	0,11296	0	3770	3230
αβ-dibromocamphre..	0,09863	0	3140	3080
απ-dibromocamphre..	0,10476	0	3240	3130
α'π-dibromocamphre.	0,10470	0	3235	3090

La différence ($\lambda_0 - \lambda_m$) est de l'ordre de 150 Å.

(¹) Il n'est pas inutile de remarquer ici que c'est une *condition aux limites*. C'est ainsi que Lucas [7] l'a obtenue pour la première fois. On comprend dès lors qu'on puisse souvent en faire abstraction (comme Lowry dans sa classification) pour des intervalles spectraux limités, où les termes *couplés* aux termes principaux sont le plus souvent négligeables. Signalons cependant que cette condition a été appliquée aux spiranes (W. Kuhn) dans le cas des bandes *doubles*.

II. — Observations dans les régions d'absorption.

1. Rappel des caractéristiques de l'effet Cotton. — Cet effet [14] consiste, on le sait, en une anomalie de rotation accompagnée de dichroïsme circulaire. La figure 2 reproduit l'exemple des

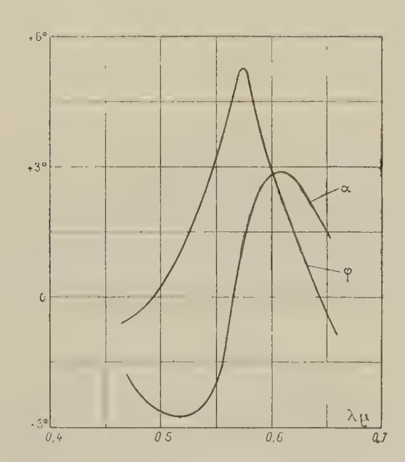


Fig. 2. — Effet Cotton d'une solution de tartrate complexe de Cr et de K.

solutions de tartrate complexe de Cr et de K. Le maximum de dichroïsme se trouve à l'intérieur de la bande, à l'aplomb du point zéro ou plus exactement du point d'inflexion de la courbe des rotations.

Les travaux de Bruhat, Darmois, Lowry, Kuhn, etc. ont montré l'extrême généralité du phénomène.

2. Étude de la camphoquinone. — La camphoquinone a été étudiée en 1932 par Lowry et Gore [15], cette fois dans sa région d'absorption. Ils ont trouvé que le point d'inflexion de la courbe de rotation était à 4730 Å. Il correspond donc à la longueur d'onde active

$$\lambda_0 = 4730 \text{ Å}$$

trouvée précédemment. On voit qu'il est *décalé* par rapport au maximum d'absorption situé à

$$\lambda_m = 4675 \text{ Å}.$$

3. Étude du camphre. — Bruhat et Guénard [12] ont étudié l'anomalie du camphre dans sa bande cétonique. Les résultats sont reproduits figure 3. On voit que le maximum d'absorption est à

$$\lambda_m = 2920 \text{ Å}$$

alors que le maximum de dichroïsme, spécifique de l'*activité* de la bande, est à

$$\lambda_0 = 3000 \text{ Å}.$$

4. Étude des dérivés halogénés du camphre. — Mathieu et Perrichet [16] ont étudié les dérivés halogénés du camphre dans leur région d'absorption. Ils ont encore trouvé des *décalages* entre les longueurs d'onde des maximum de dichroïsme et des maximum d'absorption. Mais leurs expériences ne peuvent pas être confrontées *quantitativement* avec celles de Lowry, Cutter et Burgess, car le solvant employé n'est pas le même.

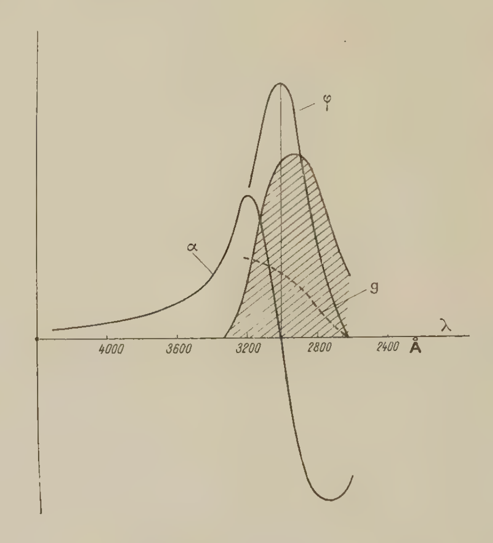


Fig. 3. — Effet Cotton du camphre en solution dans le cyclohexane ou le benzène (Bruhat et Guénard).

III. — Confrontation des résultats et interprétation.

On voit qu'il existe, du moins dans certains cas, un décalage très net entre les longueurs d'onde actives λ_0 et les longueurs d'onde λ_m des maximum d'absorption. Reste à voir maintenant quelle interprétation on peut en donner.

1. Interprétation de Lowry. — La théorie de la *dissymétrie induite* de Lowry et Walker n'explique pas nettement les décalages entre λ_0 et λ_m. Mais Lowry a fait en plus des remarques qui sont à retenir :

Pour le camphre, l'ordonnée du maximum de l'effet Cotton est supérieure en valeur absolue à celle du minimum, d'où existence probable d'un terme positif dû à une bande lointaine. Comme on le néglige, le λ_0 trouvé est certainement déplacé par rapport à sa position réelle.

D'autre part, on mesure en réalité, le maximum d'une somme de deux termes : l'absorption due à =CO et l'absorption due aux bandes lointaines. Le λ_m est donc *décalé* par rapport à sa véritable position.

Cependant, la considération des ordres de grandeur montre qu'aucune de ces explications n'est suffisante.

2. Interprétation de Kuhn et Braun. — Ces auteurs ont remarqué [17] que la forme réelle des courbes d'absorption des liquides diffère toujours de celle prévue par la théorie électromagnétique. Les bandes des liquides doivent être considérées comme *composites*, et formées d'une série de *bandes élémentaires* correspondant à un même saut électronique, mais à des états de vibrations ou de rotations différents. L'absorption globale dépend de la répartition de ces composantes.

Kuhn et Braun ont montré que dans un grand nombre de cas, l'équation d'absorption globale

$$\mu = \mu_m . e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2}$$

[où μ est le coefficient d'absorption, ν la fréquence et ν_0 et θ deux constantes caractérisant la position et la demi-largeur de la bande (1,665.θ)] est satisfaisante.

La théorie de W. Kuhn, appliquée à ce cas, fournit alors comme expression du pouvoir rotatoire

$$\alpha = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\nu^2}{\nu_1} \cdot \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2} g_{\nu_1} \mu_m \, e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu_1}{\theta}\right)^2} . d\nu_1;$$

ou, *en supposant le facteur de dissymétrie proportionnel à la fréquence* $\left(g_{\nu_1} = g_0 \frac{\nu_1}{\nu_0}\right)$:

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \frac{\nu^2}{\nu_0} g_0 \mu_m \cdot \int_0^\infty . e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu_1}{\theta}\right)^2} \cdot \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2} \cdot d\nu_1.$$

Cette équation s'écrit encore, en posant $\frac{\nu_0 - \nu_1}{\theta} = x$:

$$\alpha = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\nu}{\nu_0} g_0 \mu_m \left\{ e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}} e^{x^2} dx - \frac{\theta}{2(\nu_0 + \nu)} \right\}.$$

Cette équation a été appliquée avec succès *à l'azidopropionate de méthyle* par exemple.

Elle permet de voir l'une des raisons possibles des *décalages* observés entre l'absorption et le pouvoir rotatoire : En effet, le terme

$$e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}} e^{x^2} . dx$$

tend, loin de la région d'absorption, vers $\frac{\theta}{2(\nu_0 - \nu)}$, ce qui fait que la rotation prend la forme de Drude

$$\alpha_{\text{lim}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\nu^2}{\nu_0} \cdot g_0 \mu_m \cdot \frac{\theta}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Mais ce terme y tend *par valeur supérieure*, comme le montre la figure 4. (Les courbes se coupent.)

Les composantes avancées de la bande λ_m « relèvent » donc la courbe α. On comprend que, dans les mises en équation, on risque d'être conduit à adopter, pour λ_0, une valeur trop grande, pour peu que l'on utilise des données trop proches de la bande d'absorption (comme beaucoup d'auteurs le recommandent !).

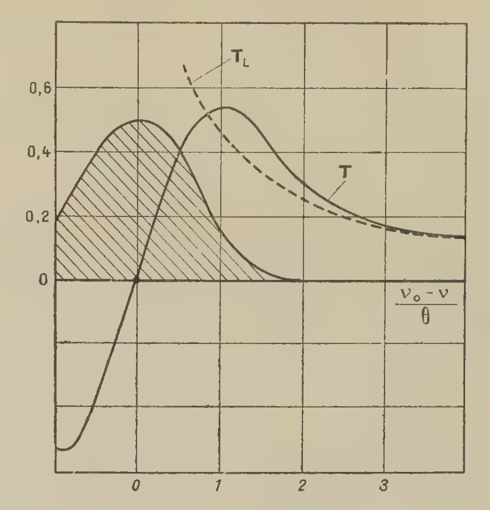


Fig. 4. — Terme de rotation et terme limite (d'après Kuhn et Braun).

3. Équation de Lowry et Hudson. — Ces physiciens ont développé des calculs analogues [18], mais en partant cette fois d'une équation d'absorption différente :

$$\varepsilon = \varepsilon_m . e^{-\left(\frac{\nu_0}{\nu} \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2}$$

(où ε est le coefficient d'absorption moléculaire).

En supposant toujours le facteur de dissymétrie proportionnel à la fréquence et en posant $\frac{\nu_0}{\nu_1} \cdot \frac{\nu_0 - \nu_1}{\theta} = x$, ils sont arrivés pour le pouvoir rotatoire moléculaire à l'expression

$$[M] = \frac{[\Phi]}{m} \cdot \frac{\nu}{\nu_\Phi} \left\{ e^{-\left(\frac{\nu_0}{\nu} \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0}{\nu} \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\theta}} e^{x^2} dx + \frac{\nu\theta}{2\nu_0(\nu + \nu_0)} \right\}.$$

Ils l'ont appliquée avec succès aux *xanthates* par exemple.

Cette équation permet, comme celle de Kuhn et Braun, de mieux expliquer les aspects de l'effet Cotton et les écarts à la *loi de Bruhat* [19] (étalements de l'effet Cotton par rapport à la demi-largeur de la bande, différences constatées entre le maximum de dichroïsme et la moyenne des maximum et minimum d'effet Cotton, etc.). Mais elle n'explique pas davantage les grands écarts entre λ_0 et λ_m.

4. Équation de Bruhat et Guénard. — Ces auteurs ont aussi développé [12] des calculs du même ordre, mais en modifiant la loi de répartition des composantes de façon à obtenir cette fois des courbes symétriques dans l'échelle des logarithmes

des longueurs d'onde. D'autre part, *ils sont partis directement de la courbe de dichroïsme*

$$\Delta\varkappa = A\, e^{-\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)\frac{1}{2\theta}\right]^2}$$

(où $\varkappa$ représente le coefficient d'extinction). Ils sont arrivés, pour le pouvoir rotatoire, à l'expression

$$\alpha = 2\,A\,\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda}\, e^{-\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)\frac{1}{2\theta}\right]^2} \int_0^{\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda_0}{\lambda}\right)\frac{1}{2\theta}} e^{x^2}\,dx.$$

Cette équation permet de rendre compte quantitativement des résultats sur le camphre.

Comme dans la mise en équation, on part directement de la courbe de dichroïsme, décalée par rapport à la courbe d'absorption, l'effet Cotton *calculé* est lui-même *décalé* par rapport à cette absorption.

Ainsi, ce mode de calcul permet, à l'encontre des précédents, de *traduire* les décalages importants entre λ_0 et λ_m.

5. **Interprétation de Kuhn et Lehmann.** — Dans le cas du camphre, Kuhn et Lehmann ont proposé d'admettre [20] une décomposition de la bande cétonique en *deux composantes seulement*, mais dont l'une a un facteur de dissymétrie nul. Ils ont fait remarquer que, si un tel dédoublement n'a pas été constaté expérimentalement, on a trouvé toutefois son amorce dans la courbe d'absorption des aldéhydes.

Ainsi, il y aurait une composante active et une composante inactive. L'effet Cotton accompagnant la composante active serait *décalé* par rapport à l'absorption générale.

On peut, dans cette hypothèse simplificatrice, calculer les intensités relatives des composantes active et inactive; c'est ce que Kuhn et Lehmann ont fait.

6. **Interprétation de Condon.** — Condon [8] a raisonné sur les *équations canoniques* auxquelles aboutissent toutes les théories quantiques. Ces équations, *valables uniquement pour les régions de transparence*, tiennent compte de la complexité des bandes. Elles sont de la forme

$$\left\{\begin{aligned} \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\rho} &= \frac{8\pi\mathcal{N}}{9h}\cdot\sum_b \frac{\nu_{ba}S_{ba}}{\nu_{ba}^2-\nu^2},\\ \frac{\alpha}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\rho} &= \frac{16\pi^2\mathcal{N}}{9hc}\cdot\sum_b \frac{R_{ba}\nu^2}{\nu_{ba}^2-\nu^2}.\end{aligned}\right.$$

La première est l'équation de Kramers-Heisenberg, qui donne la réfractivité en fonction de la fréquence. Chaque fréquence d'absorption caractéristique ν_{ba} est affectée de son *poids*, c'est-à-dire ici du coefficient S_{ba} (directement lié au coefficient f_{ba} classique). La deuxième équation est l'analogue de la première pour le pouvoir rotatoire. Si l'on fait abstraction du facteur $\frac{n^2+2}{3}$ elle est de la forme de Drude. Mais là encore, chaque fréquence caractéristique est affectée de son *coefficient rotationnel* propre R_{ba}. (On sait que les théories quantiques permettent de calculer S_{ba} et R_{ba} à l'aide du calcul tensoriel, en fonction des caractéristiques moléculaires.)

La remarque de Condon est alors la suivante : Supposons que l'on adopte, pour le pouvoir rotatoire, *une seule fréquence d'absorption réduite* ν_1; celle-ci sera définie par

$$\frac{R}{\nu_1^2-\nu^2} = \sum_b \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2-\nu^2}$$

et

$$\nu_1^2 = \left(\sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2}\right) : \left(\sum \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^4}\right).$$

Si l'on adopte aussi une seule fréquence d'absorption réduite ν_2 pour la réfractivité, on aura

$$\frac{\nu_2 S}{\nu_2^2-\nu^2} = \sum_b \frac{\nu_{ba}S_{ba}}{\nu_{ba}^2-\nu^2}$$

et, par suite,

$$\nu_2^2 = \left(\sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}}\right) : \left(\sum \frac{S_{ba}}{\nu_{ba}^3}\right).$$

Il n'y a *aucune raison pour que les fréquences* ν_1 *et* ν_2 *soient exactement les mêmes.*

7. **Exemple du limonène.** — Condon a illustré ses vues par un exemple tiré des mesures de Volkmann [21]. Celui-ci a trouvé que, pour le limonène, la longueur d'onde critique de réfractivité était 998 Å, alors que la longueur d'onde critique, pour le pouvoir rotatoire, est de 1878 Å. L'écart entre ν_1 et ν_2 est donc considérable.

8. **Interprétation géométrique.** — On peut, à mon avis, donner de ces faits l'interprétation suivante :

Pour les cétones par exemple, les travaux de Lowry et Allsopp [22] ont montré que l'anomalie d'indice dans la bande cétonique est extrêmement faible (*fig.* 5). Les indices sont « commandés » par une bande plus lointaine, située dans l'ultraviolet de Schumann. Pourtant, les anomalies de pouvoir rotatoire sont fortes dans la bande =CO. Il faut donc admettre que, si individuellement les anomalies d'indices droit et gauche sont très faibles dans la bande =CO, leur *différence* est cependant notable, ce qui entraîne un fort facteur de dissymétrie.

La bande =CO intervient donc pour le pouvoir rotatoire, alors que, pratiquement, c'est seulement

la deuxième bande, située dans l'ultraviolet de Schumann, qui intervient pour les indices.

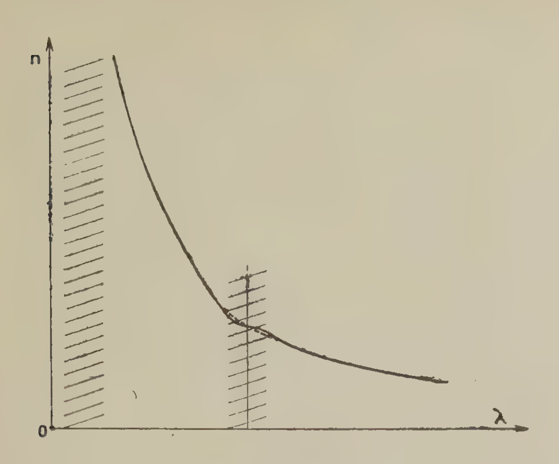


Fig. 5. — Anomalie d'indice dans la bande cétonique (d'après Allsopp).

9. Exemple du quartz. — J'ai montré récemment [2] que le quartz aussi, est un exemple typique pouvant être cité pour illustrer les vues de Condon. En effet, son pouvoir rotatoire et sa réfractivité peuvent être mis sous la forme canonique

$$\begin{cases} \alpha = (N_0^2 + 2)\dfrac{165,6}{10^{-6}.\lambda^2 - 1,325} \\ \dfrac{N_0^2 - 1}{N_0^2 + 2} = 0,3105 \quad \dfrac{10^{-6}.\lambda^2}{10^{-6}.\lambda^2 - 0,590} \end{cases}$$

(où λ est la longueur d'onde par rapport au vide, exprimée en Å).

Le pouvoir rotatoire est, *en première approximation*, commandé par une bande située vers 1200 Å. C'est elle qui agit aussi sur la biréfringence cristalline, comme je l'ai montré par ailleurs [2]. Son existence ne semble pas douteuse d'après les travaux récents sur le pouvoir réflecteur du quartz.

Par contre, l'indice de réfraction (*voir* figure 6) *est pratiquement* commandé par une bande plus lointaine, située vers 800 Å.

[2] J'ai montré en effet [23] que la biréfringence du quartz peut se mettre sous la forme simple :

$$10^3(N_e - N_0) = \frac{8,733.10^{-6}.\lambda^2}{10^{-6}.\lambda^2 - 1,325}.$$

Il faut admettre, d'après les idées que j'ai exposées plus haut, que la bande située à 1200 Å a un fort facteur de dissymétrie, mais est relativement faible et a peu d'influence sur la réfractivité.

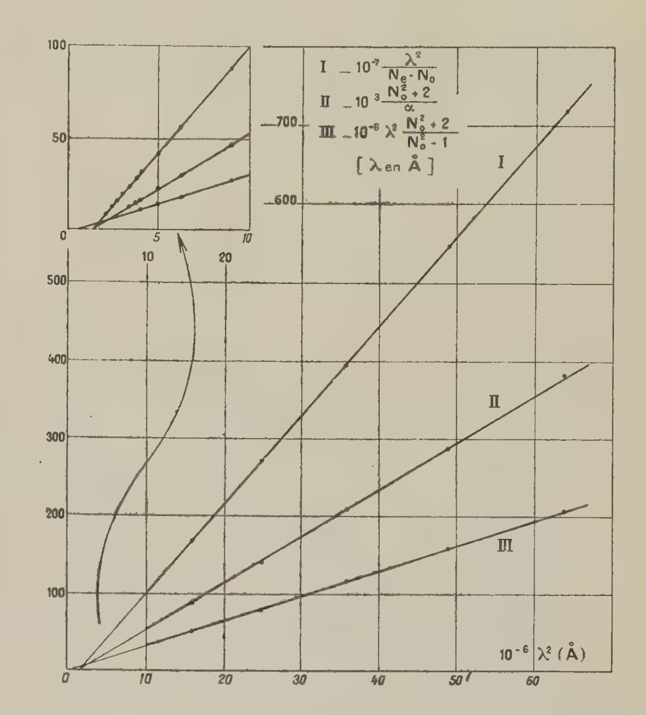


Fig. 6. — Comparaison des bandes *réduites* pour le pouvoir rotatoire, la biréfringence et l'indice de réfraction du quartz (R. Servant).

Conclusion. — Comme on le voit, l'étude des *décalages* est très importante, car elle permet de mieux comprendre les relations entre le pouvoir rotatoire et l'absorption. Elle utilise aussi bien les données des régions de transparence que celles des régions d'absorption. Dispersion en dehors des bandes et dans les bandes ne sont, en effet, que deux aspects d'un même phénomène, et il n'y a aucune raison de négliger l'un au profit de l'autre.

De nouveaux progrès ne seront marqués qu'en multipliant encore, si possible, de telles mesures et en leur adjoignant non seulement des mesures d'absorption, mais aussi des mesures de réfractivité.

Manuscrit reçu le 30 avril 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] G. Bruhat, *Traité de polarimétrie*, Paris, 1930. — T. M. Lowry, *Optical rotatory power*, London, 1935. — W. Kuhn et K. Freudenberg, *Hand und Jahrbuch der Chemischen Physik*, Leipzig, 1932, **8**, III. — E. Darmois, *Journal de Physique*, 1925, **6**, p. 232; *Traité de Chimie organique de Grignard*, Paris, 1936, **2**, p. 23.

[2] R. Servant, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **212**, p. 1140; *Journal de Physique*, 1941, **2**, p. 31 S.

[3] R. Servant, *C. R. Acad. Sci.*, 1938, **207**, p. 283; *Annales de Physique*, 1939, **12**, p. 397.

[4] W. M. Powel jr, *Physical Review*, 1934, **46**, p. 43.

[5] P. Drude, *Précis d'Optique*, Leipzig, 1900 (traduction française, Paris, 1911).

[6] W. KUHN, *Zeits. für Physikalische Chemie, B*, 1929, **3**, p. 14.

[7] R. LUCAS, *C. R. Acad. Sci.*, 1926, **182**, p. 1022; *Annales de Physique*, 1928, **9**, p. 450.

[8] M. BORN, *Proceedings of the Royal Society of London*, A, 1935, **150**, p. 84. — E. U. CONDON, *Reviews of Modern Physics*, 1937, **9**, p. 432. — H. HOEK, *Physica*, 1941, **8**, p. 209.

[9] W. KUHN, *Zeits für Physik. Chemie, B*, 1935, **30**, p. 356.

[10] T. M. LOWRY et J. O. CUTTER, *Journal of the Chemical Society*, 1925, **127**, p. 604.

[11] T. M. LOWRY et H. S. FRENCH, *Journal of the Chemical Society*, 1924, **125**, p. 1921.

[12] G. BRUHAT et P. GUÉNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, **203**, p. 784; *Revue d'Optique*, 1936, **15**, p. 375.

[13] J. O. CUTTER, H. BURGESS et T. M. LOWRY, *Journal of the Chemical Society*, 1925, **127**, p. 1260.

[14] A. COTTON, *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **120**, p. 989 et 1044; *Annales de Chimie et de Physique*, 1896, **8**, p. 347.

[15] T. M. LOWRY et H. K. GORE, *Proceedings of the Royal Society of London*, A, 1932, **135**, p. 13.

[16] J. P. MATHIEU et J. PERRICHET, *Journal de Physique*, 1936, **7**, p. 138.

[17] W. KUHN et E. BRAUN, *Zeits für Physik. Chemie*, B, 1930, **8**, p. 281.

[18] T. M. LOWRY et H. HUDSON, *Phil. Transac. of the Roy. Soc. of London*, A, 1934, **232**, p. 117.

[19] G. BRUHAT, *Annales de Physique*, 1915, **3**, p. 232 et 417, et 1920, **13**, p. 25.

[20] W. KUHN et H. L. LEHMANN, *Zeits. Elektrochem.*, 1931, **37**, p. 549; *Zeits. für Physik. Chemie*, B, 1932, **18**, p. 32.

[21] H. VOLKMANN, *Zeits. für Physik. Chemie*, B, 1930, **10**, p. 161.

[22] C. B. ALLSOPP, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, A, 1934, **146**, p. 307.

[23] R. SERVANT, *C. R. Acad. Sci.*, 1940, **211**, p. 641.

LE COMPORTEMENT DANS UNE ATMOSPHÈRE GAZEUSE DES RAYONS DE RECUL DE DÉSINTÉGRATION α

Par M. ANDRÉ BERTHELOT et Mlle TOSIKO YUASA.

Laboratoire de Chimie nucléaire, Collège de France, Paris.

Sommaire. — On étudie à la chambre de Wilson à très basse pression les trajectoires données par les atomes de recul produits par les désintégrations de An et AcA. Le phénomène de choc atomique est spécialement examiné et la section efficace correspondante est trouvée égale à $10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$. L'examen des atomes d'hydrogène projetés permet d'établir la relation vitesse-parcours des protons de très faible énergie. Enfin le rôle possible des microgouttelettes d'eau dans un certain nombre de phénomènes observés est discuté.

La traversée de la matière par des particules plus lourdes que le noyau d'hélium, animées de grandes vitesses, est un problème dont les physiciens s'étaient jusqu'à présent relativement peu préoccupés. Cependant, depuis la découverte de la rupture du noyau d'uranium en deux fragments projetés avec une grande vitesse initiale, la question du parcours de semblables particules s'est posée à nouveau et quelques travaux théoriques ou expérimentaux [1] ont été récemment publiés à ce sujet. De ces travaux, il résulte que la perte d'énergie se fait surtout par le processus usuel d'ionisation et d'excitation tant que la vitesse de la particule est assez grande, mais, qu'au fur et à mesure de son ralentissement apparaît un autre processus dont l'importance dans la perte d'énergie finit par devenir considérable : la projection d'atomes de la substance dans laquelle a lieu le mouvement.

En 1934, M. Joliot avait publié une étude [2] sur le comportement dans une atmosphère gazeuse des noyaux de recul produits par la désintégration α des émanations radioactives, et avait déjà mis en évidence le rôle joué par ces projections d'atomes dans le ralentissement de semblables projectiles. Les phénomènes observés dans ces conditions doivent être analogues à ceux qui se produisent en fin de parcours des fragments de fission. En effet, la vitesse initiale de ceux-ci est environ 45 fois plus grande que celle du noyau de recul de l'actinon par exemple.

Nous avons repris les expériences de M. Joliot, pour essayer de préciser les différents aspects de ce phénomène de projection atomique.

1. Dispositif expérimental. — On utilise la chambre de Wilson à basse pression construite par M. Joliot [3] et qui avait servi au travail précité. La difficulté de ce genre de travail consiste à obtenir des photographies présentant une bonne définition et propres à être mesurées. Étant donné le faible parcours des rayons de recul et des atomes projetés, il y a intérêt à ce que la pression soit aussi basse que possible.

Le gaz qui emplit la chambre est constitué par de la vapeur d'eau sous sa pression de vapeur saturante à la température ambiante auquel on ajoute de l'air pour obtenir la pression désirée. Comme M. Joliot l'avait déjà signalé, le degré de détente augmente beaucoup lorsque la pression devient très basse. De plus, nous avons observé que pour une pression totale donnée, le degré de détente est d'autant plus faible que la température ambiante est plus basse, ou, ce qui revient au même, qu'il y a moins de vapeur d'eau dans le mélange. Comme ce qui nous limite vers les basses pressions est l'augmentation du degré de détente qui ne peut dépasser certaines limites

qu'imposent les dimensions de l'appareil, on voit qu'on a intérêt à travailler à basse température.

Pratiquement, les clichés dont il sera question dans cette étude, ont été pris avec une pression initiale de 18 mm, soit 12 mm de vapeur d'eau et 6 mm d'air, la température extérieure étant 14° C. Le rapport de détente est alors égal à 2,25. En profitant de certains jours particulièrement froids, quelques clichés ont été pris avec le même rapport de détente et une pression initiale de 15 mm. On constate sur ces derniers que les trajectoires sont beaucoup plus fines, ce qui facilite l'examen des clichés.

Il y a lieu de remarquer que le fonctionnement à aussi basse pression est assez délicat et, qu'en particulier, la chambre est très sensible aux variations de température. A cause de l'échauffement dû aux lampes d'éclairage, il est bon de ménager des arrêts fréquents pour laisser se rétablir l'équilibre de température.

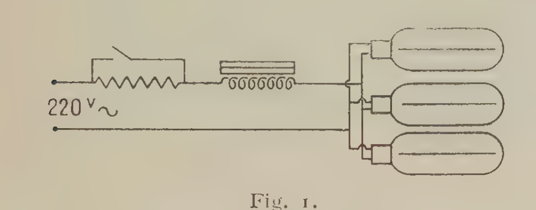


Fig. 1.

L'éclairage de la chambre a été amélioré par l'emploi de lampes à filament rectiligne largement survoltées. Une ampoule du type 110 V-1000 W et deux ampoules du type 110 V-500 W sont disposées autour de la chambre, les filaments étant situés au foyer de lentilles cylindriques qui donnent un faisceau émergeant horizontal. Les trois lampes, réunies en dérivation (*fig.* 1) sont connectées au secteur alternatif 220 V par l'intermédiaire d'une résistance et d'une self à fer de valeur ajustable. Un courant permanent, insuffisant pour les rendre lumineux, parcourt alors les filaments. Au moment de la prise du cliché, la résistance est court-circuitée pendant 2 à 3 sec. Les lampes donnent alors un éclair dont l'intensité est déterminée par la valeur adoptée pour la self. En pratique, les lampes se trouvaient portées à environ 190 V. Dans ces conditions, elles n'ont pas donné trace de fatigue pendant la durée des expériences rapportées ici.

Le gaz radioactif introduit dans la chambre est l'actinon. Les transformations observées sont

$$\text{An} \xrightarrow{\alpha} \text{AcA} \xrightarrow{\alpha} \text{AcB}$$

et les rayons de recul observés sont AcA et AcB.

Dans le tableau I nous résumons les principales valeurs numériques intéressant ces désintégrations.

L'introduction de l'actinon dans la chambre est faite par le dispositif représenté sur la figure 2. R_2 est un robinet à pointeau dont la faible ouverture est réglée empiriquement et une fois pour toutes. La manœuvre s'effectue de la façon suivante : R_0 est ouvert, puis fermé, pour avoir la pression atmosphérique au-dessus du lanthane actinifère. Puis R_1 est ouvert pendant un temps fixe de l'ordre de quelques secondes pendant lequel l'air pénètre dans la chambre à travers R_2 en entraînant l'émanation radioactive. La détente est ensuite réalisée une quinzaine de secondes plus tard.

TABLEAU I.

		$\text{An} \xrightarrow{\alpha} \text{AcA}$.	$\text{AcA} \xrightarrow{\alpha} \text{AcB}$.
Période		3,9 sec	2.10^{-3} sec
Rayons α.	Énergie.	$6,83.10^6$ eV	$7,38.10^6$ eV
	Vitesse..	$1,81.10^9$ cm : sec	$1,88.10^9$ cm : sec
Rayons de recul.	Masse...	215	211
	Énergie.	127.10^3 eV	140.10^3 eV
	Vitesse..	$3,36.10^7$ cm : sec	$3,57.10^7$ cm : sec

Nous avons pris 180 paires de clichés stéréoscopiques sur lesquels figurent environ un millier de désintégrations d'An ou AcA. Le grandissement utilisé est d'un tiers et les photographies sont mesurées au stéréocomparateur de Pulfrich.

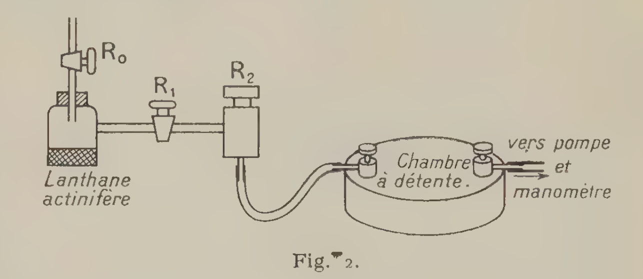


Fig. 2.

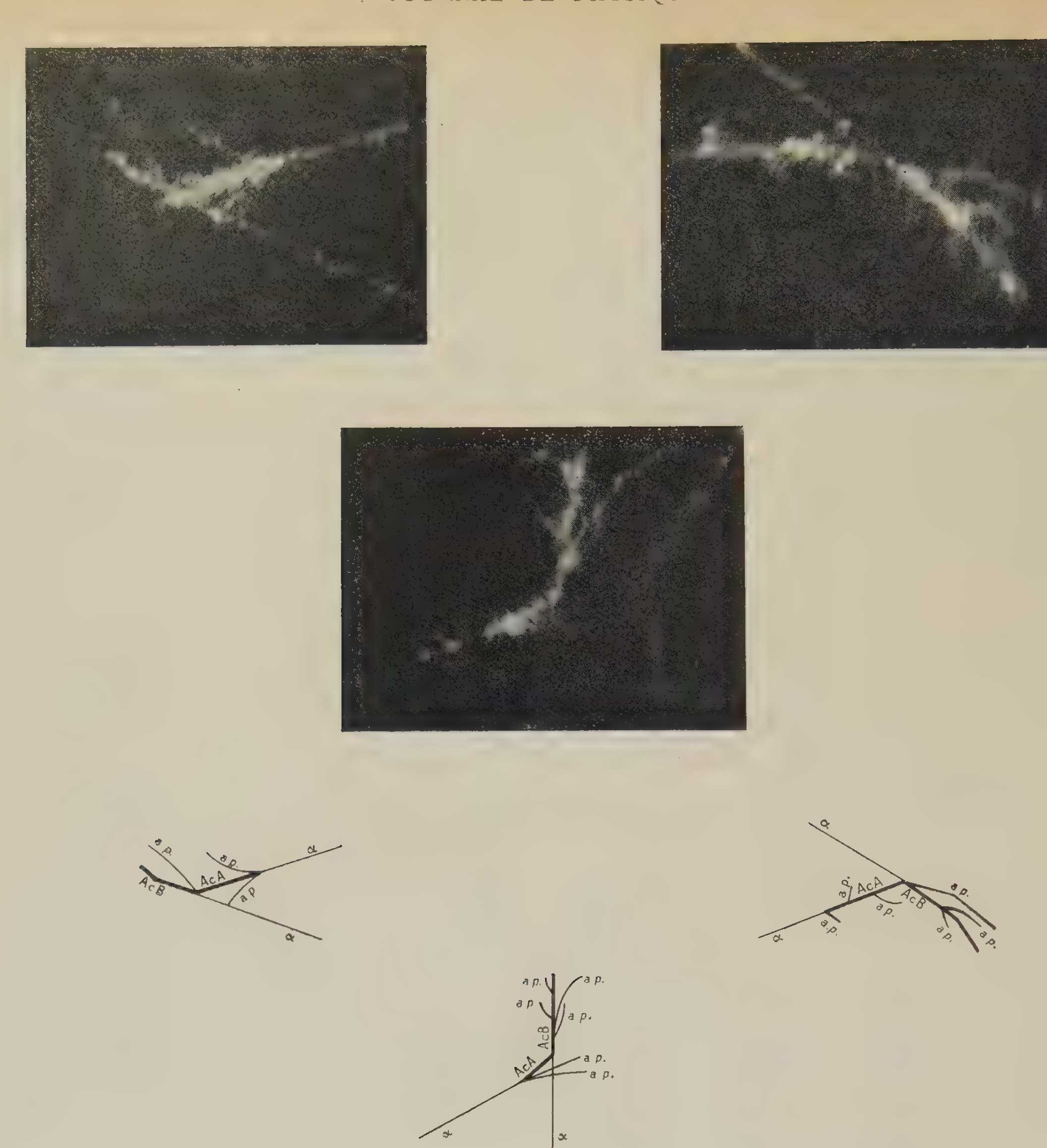
2. **Probabilité de projection atomique.** — L'aspect caractéristique que l'on peut observer sur les clichés reproduits, est en général celui d'une houppe de rayons d'assez court parcours, dont la direction générale est opposée à celle du rayon α. En mesurant, d'une part, la longueur de chaque atome de recul et, d'autre part, le nombre d'atomes qu'il projette, on peut déterminer la section efficace moyenne de projection atomique le long du parcours total.

La détermination porte sur 38 rayons et donne les résultats suivants : longueur moyenne du rayon de recul (à la pression finale du mélange, soit deux tiers vapeur d'eau et un tiers air sous une pression totale de 8 mm) : $l = 7,2$ mm; nombre moyen de rayons atomiques (de longueur supérieure à 1 mm) projetés par chaque rayon de recul

$$N = 5.5.$$

De ces chiffres on peut déduire la valeur de la section efficace de choc atomique

$$\sigma = \frac{N}{nl},$$



Aspects typiques des désintégrations de Au *et* Ac A.
(*a. p.* = atome projeté).

n étant le nombre d'atomes par centimètre cube du gaz à la fin de la détente. Comme il y a 3 atomes par molécule H_2O et 2 atomes par molécule des gaz de l'air et que les pressions partielles finales sont respectivement 5,33 et 2,67 mm Hg, on a en fin de détente

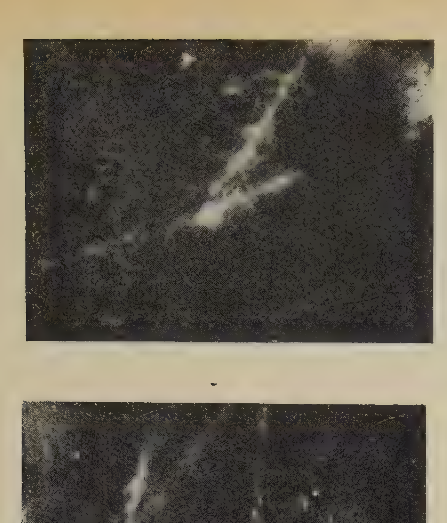
$$n = \frac{6,06 . 10^{23}}{760 \times 22400} (5,33 \times 3 + 2,67 \times 2) = 0,76 . 10^{18},$$

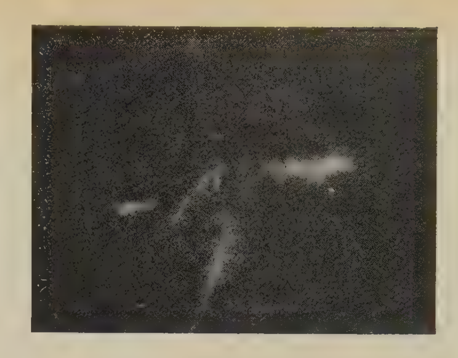
d'où

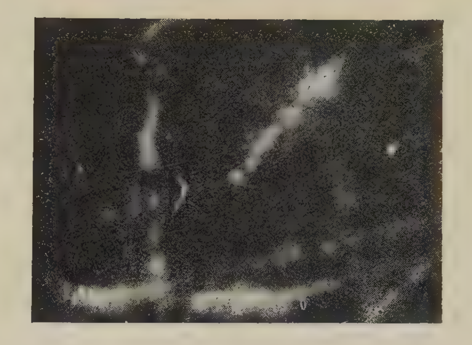
$$\sigma = 1,00 . 10^{-17} \text{ cm}^2,$$

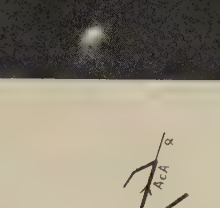
ce qui correspond à un rayon de choc moyen de $1,8 . 10^{-9}$ cm.

Le nombre moyen de rayons projetés par rayon de recul a été trouvé plus élevé que le nombre indiqué par M. Joliot. Ceci résulte vraisemblablement de l'amélioration de la qualité des photographies due à l'abaissement de la pression initiale, et à l'amélioration de l'éclairage qui permet de mieux fouiller la « houppe » compliquée formée par l'ensemble du rayon de recul et de ses atomes projetés. Des rayons projetés dans la direction du rayon de recul risquent de passer inaperçus, car ils sont masqués par l'intense ionisation qui accompagne celui-ci. On voit l'intérêt qu'il y a à diminuer la pression initiale, ce qui amène à la fois un allongement et une plus grande finesse des trajectoires.

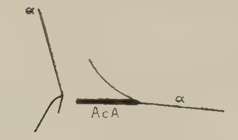








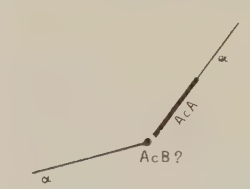
Grande déviation
à l'origine de Ac B.



On n'observe pas le recul de AcB mais seulement
des trajectoires d'atomes projetés.



Si la grande densité d'ionisation est due à l'atome
de recul, celui-ci a été énormément dévié.



La trajectoire de l'atome de recul
se réduit à un point.

Quelques aspects anormaux de rayons de recul.

Il est intéressant de se rendre compte de l'énergie perdue lors du choc élastique d'un atome de recul contre un atome du gaz. Si M et m sont leurs masses respectives, φ l'angle de projection de l'atome heurté, E l'énergie initiale de l'atome en mouvement et e l'énergie transférée, une transformation simple des équations résultant de la conservation des quantités de mouvement et de l'énergie conduit à

$$\frac{e}{E} = \frac{4\,m.M}{(m+M)^2}\cos^2\varphi.$$

Pratiquement, les atomes projetés peuvent être soit de l'hydrogène, soit de l'oxygène ou de l'azote qui ne se distinguera pratiquement par de l'oxygène.

Dans le premier cas (hydrogène)

$$\frac{e}{E} = 0{,}019\cos^2\varphi.$$

L'énergie maximum perdue au cours d'un choc est de l'ordre de 2 pour 100 et pour une projection à 45° elle est seulement 1 pour 100 de l'énergie initiale du noyau en mouvement.

Dans le deuxième cas (oxygène ou azote)

$$\frac{e}{E} = 0{,}25\cos^2\varphi$$

la perte d'énergie est alors beaucoup plus élevée,

elle est au maximum de 1/4 environ et de 1/8e pour une projection à 45°.

On doit donc s'attendre à ce que les chocs sur l'hydrogène aient une faible influence sur le parcours alors que, au contraire, les chocs sur l'oxygène ou l'azote donnent lieu à de grandes variations.

Il est alors intéressant de voir comment varie le parcours en fonction du nombre d'atomes projetés observés. Cette variation est indiquée par la courbe de la figure 3. Chaque point de cette courbe est la moyenne des parcours de plusieurs rayons de recul ayant le même nombre de rayons projetés. En indice, on a porté le nombre de déterminations ayant servi à établir cette moyenne. La variation est plus rapide pour les premiers chocs que pour les suivants, ce qui pourrait s'interpréter en admettant que lorsque le rayon a été un peu ralenti, la section efficace de choc contre l'oxygène est devenue très faible et il n'y a plus que des chocs contre l'hydrogène.

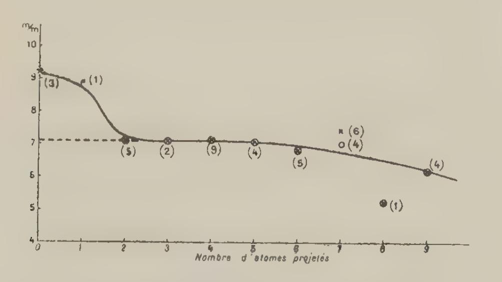


Fig. 3. — Parcours des rayons de recul en fonction du nombre d'atomes projetés.
× point moyen obtenu en utilisant tous les rayons ayant le même nombre d'atomes projetés.
○ point moyen obtenu en éliminant ceux qui n'ont pas d'atome projeté à l'origine.

Nous verrons, au dernier paragraphe, une autre interprétation possible.

Nous avons éliminé, de l'établissement des parcours moyens quelques rayons anormalement longs (supérieurs à 10 mm) malgré un grand nombre de rayons projetés (plus de 10) dont l'interprétation paraît difficile.

3. Les chocs à l'origine. — Comme il avait été déjà signalé [2], une des choses les plus frappantes à l'examen des clichés est de constater que du point même où se produit la désintégration α, partent très souvent une ou deux et même parfois trois trajectoires d'atomes projetés. La probabilité est très grande, pour que, dès sa mise en mouvement, l'atome de recul subisse un choc avec projection. Nous avons fait la statistique suivante : les rayons sont groupés en trois catégories.

a. Ceux pour lesquels une trajectoire d'atome projeté au moins apparaît à l'endroit de la désintégration;

b. Ceux pour lesquels une telle trajectoire apparaît au cours du premier millimètre de parcours;

c. Les autres.

On trouve que ces trois catégories sont entre elles comme : 67 : 11 : 22, ce qui montre bien la grande probabilité de ces chocs à l'origine.

On pouvait se demander si ces chocs sont également probables pour les deux espèces d'atomes de recul qui donnent lieu à des trajectoires dans la chambre. En effet, en raison de sa courte période, AcA donne lieu à des désintégrations au sein du gaz. En général, on ne peut pas distinguer si une désintégration donnée est celle de An ou celle de AcA, mais, cependant, il arrive que les deux désintégrations se produisent toutes deux pendant le temps d'efficacité de la chambre et figurent sur le même cliché. L'identification est alors possible et, en nous limitant à ces cas particuliers, nous avons pu vérifier que la probabilité est approximativement la même pour les deux espèces d'atomes de recul correspondants, de projeter des atomes au lieu de leur désintégration.

4. La distribution angulaire des particules projetées à l'origine. — La grande densité d'ionisation du rayon de recul et la courbure des trajectoires d'atomes projetés rendent difficile la mesure des angles, de sorte que le nombre des trajectoires pour lesquelles cette mesure est possible d'une manière relativement précise est faible.

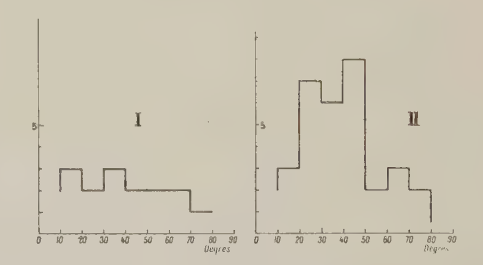


Fig. 4. — Distribution angulaire des particules projetées à l'origine.

Nous avons fait deux statistiques différentes, la première ne comporte que les rayons projetés seuls à l'origine, la seconde comprend, en plus, les rayons figurant dans des groupes de deux ou trois trajectoires issues de ce même point (courbes I et II de la figure 4).

Il faut remarquer que, d'une part, les trajectoires d'atomes projetés sous un angle inférieur à 10° ne se distinguent pratiquement pas de la trajectoire de l'atome de recul et ne sont pas mesurables, et que, d'autre part, les trajectoires projetées sous des angles voisins de 90° correspondent à des énergies faibles et peuvent donner lieu à des parcours inobservables.

Étant donné le petit nombre de rayons disponibles, on ne peut pas attacher beaucoup de valeur à la courbe I. La courbe II indique l'existence d'un maximum égal ou inférieur à 45°. Si l'on admettait une loi de choc en $\frac{1}{r^n}$ pour l'interaction des deux particules, on devrait avoir une prédominance des projections à 90° sous la réserve faite plus haut. Or, nous sommes très loin de cela. Au contraire, dans le cas du choc de deux sphères rigides, le nombre d'atomes projetés sous l'angle θ est proportionnel à $\sin\theta\cos\theta$ et présente un maximum pour $\theta = 45°$, ce qui est assez voisin de ce que nous observons. Sur la figure 5, nous avons porté les courbes représentant pour des forces d'interaction en $\frac{1}{r^2}$, $\frac{1}{r^3}$, $\frac{1}{r^5}$ et pour le cas du choc de deux sphère rigides le nombre de rayons projetés sous un angle inférieur à θ en fonction de θ. Étant donné

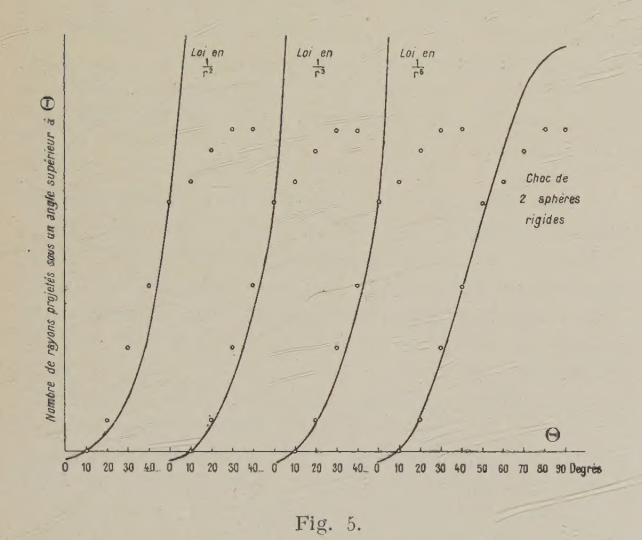


Fig. 5.

que nous nous attendons à un manque de rayons du côté des angles faibles et des angles élevés, on ne peut espérer un accord quantitatif, mais il est clair que, qualitativement, c'est le dernier cas envisagé qui est le plus proche du résultat expérimental.

5. La relation vitesse-parcours des particules projetées à l'origine. — Immédiatement, après la désintégration, nous pouvons connaître la vitesse des rayons de recul par application de la loi de conservation des quantités de mouvement et nous obtenons ainsi :

Pour AcA :

$$V = 3{,}36.10^7 \text{ cm : sec},$$

Pour AcB :

$$V = 3{,}57.10^7 \text{ cm : sec},$$

Si un atome de masse m est alors projeté sous un angle φ sa vitesse est donnée par

$$v = 2V\cos\varphi\,\frac{M}{M+m}.$$

Les difficultés d'application de cette formule sont les suivantes :

1° Nous ne savons en général pas quel est l'atome qui recule. Dans ce cas, nous prendrons pour V et M une valeur moyenne et cela entraînera une erreur de 4 pour 100 au moins sur les vitesses. L'erreur se produisant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, on peut espérer une compensation statistique qui se traduira par un écart des points de part et d'autre de la courbe moyenne qu'ils définiront.

2° Nous ne connaissons pas la nature de l'atome projeté. Or, la plupart des trajectoires observées présentent une courbure irrégulière et même des coudes sans apparition d'atomes projetés, ce qui laisse supposer que la particule est plus légère que les atomes qu'elle rencontre. Ce ne peut être le cas que pour les atomes d'hydrogène.

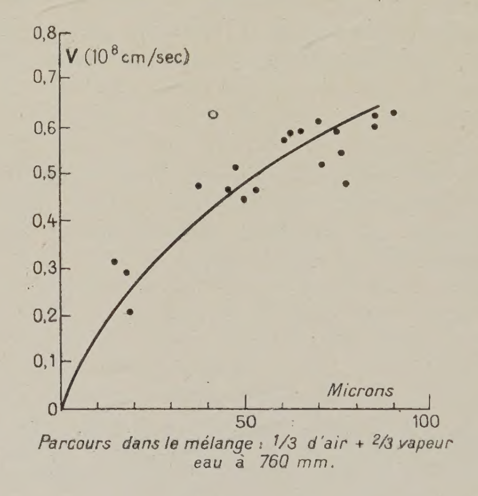


Fig. 6. — Relation vitesse-parcours des protons projetés dans le mélange $\frac{1}{3}$ air + $\frac{2}{3}$ vapeur d'eau à 760^{mm} Hg.

Admettons donc que ces atomes sont des atomes d'hydrogène, nous pouvons établir la courbe vitesse-parcours dans notre mélange. Elle est représentée par la figure 6, les parcours étant ramenés à la pression atmosphérique. A notre connaissance, il n'existait, jusqu'ici, aucun renseignement sur les parcours de protons ayant des vitesses aussi faibles (inférieures à $0{,}6.10^8$ cm/sec). Les mesures les plus voisines ont été faites dans, ou rapportées à l'air, d'une part par Blackett et Lees [4] (de 1 à 10.10^8 cm/sec) et, d'autre part par Gerthsen [5] (de 2,2 à $3{,}3.10^8$ cm/sec). Les méthodes expérimentales étant tout à fait différentes (protons projetés

dans la chambre de Wilson pour Blackett et Lees et rayons positifs pour Gerthsen) et les résultats concordants, ces valeurs peuvent être tenues pour sûres. Nous pourrions chercher à prolonger les courbes données par les résultats de ces auteurs si nous connaissions le pouvoir d'arrêt relatif de notre mélange par rapport à l'air. Malheureusement, nous ne le connaissons pas pour ces vitesses et Gerthsen a indiqué que, pour les vitesses des rayons qu'il étudiait, le pouvoir d'arrêt de l'hydrogène par rapport à l'air était de 0,40 alors qu'aux grandes vitesses, il n'est que 0,20. En ce qui concerne l'oxygène, son pouvoir d'arrêt relatif reste toujours voisin de 1 et semble tendre vers 0,97 pour les faibles vitesses.

Nous admettrons donc que l'on peut extrapoler vers l'origine la courbe expérimentale de Blackett et Lees ainsi que ces auteurs l'avaient d'ailleurs fait et nous chercherons à déduire de la comparaison de cette courbe et de nos résultats le pouvoir d'arrêt du mélange utilisé, puis de l'hydrogène par rapport à l'air.

Pour la vitesse $0,6.10^8$ cm/sec, nous trouvons un parcours de 74^{μ}, alors que la courbe de Blackett prolongée donne 91^{μ} dans l'air. Le pouvoir d'arrêt moyen relatif du mélange par rapport à l'air est donc

$$\frac{91}{74} = 1,23.$$

Si x est le pouvoir d'arrêt d'une molécule H_2O par rapport à « une molécule d'air » étant donné que le mélange les contient respectivement dans la proportion de 2 à 1, nous avons

$$\frac{2x+1}{3} = 1,23,$$

d'où

$$x = 1,35.$$

Si, maintenant, y est le pouvoir d'arrêt relatif d'un atome H par rapport à un « atome d'air » et si l'on admet la loi d'additivité

$$\frac{2y + 0,97}{2} = 1,35,$$

$$y = 0,86.$$

Ceci nous indique que l'augmentation signalée par Gerthsen se poursuit pour les vitesses inférieures. Il semble que l'on tende vers des valeurs de l'ordre de 1, ce qui voudrait dire que le proton en mouvement ne distingue plus entre les différentes catégories d'atomes auxquels il se heurte. Il faut d'ailleurs remarquer que, pour des vitesses de l'ordre de $0,6.10^8$ cm/sec, la particule est beaucoup plus souvent à l'état d'atome d'hydrogène qu'à l'état de proton. En effet, les mesures de Ruckardt [6], ont montré que pour des vitesses de l'ordre de $2,5.10^8$ cm/sec, le rapport $\frac{\text{libre parcours neutre}}{\text{libre parcours chargé}}$ était de l'ordre de 2 et comme l'allure générale de ses courbes semble indiquer une augmentation très rapide de ce rapport quand la vitesse décroît, il ne serait pas surprenant que ce rapport prenne des valeurs de l'ordre de 20, pour les vitesses qui nous intéressent. On se trouve alors dans une région de transition entre celle où l'excitation et l'ionisation sont les phénomènes prépondérants dans les chocs contre les atomes, et celle où l'on a simplement l'agitation thermique.

Nous avons supposé que les atomes projetés étudiés étaient des protons, et nous avons déjà donné une raison pour justifier ce point de vue. Par ailleurs, si l'on observe les points de la figure 5, on constate que, s'ils sont assez dispersés de part et d'autre de la courbe moyenne, pour la raison déjà indiquée et aussi à cause de l'imprécision des mesures, ils forment néanmoins un ensemble assez homogène indiquant par là qu'il s'agit très probablement de particules de même nature. On peut supposer que ces particules sont de l'oxygène ou de l'azote et refaire les calculs précédents; on serait alors amené à trouver pour l'hydrogène un pouvoir d'arrêt relatif de l'ordre de 2, ce qui est très peu vraisemblable.

6. Les grandes déviations et l'hypothèse de la gouttelette d'eau. — M. Joliot [2] avait signalé l'existence sur les trajectoires des atomes de recul radioactif de déviations largement supérieures à 5° et par suite inexplicables par un choc élastique de l'atome en mouvement sur les atomes du gaz de la chambre.

Nous avons également observé de telles déviations anormales. La moitié d'entre elles environ se produisent à l'endroit même de la désintégration et se présentent sous la forme d'un atome de recul dont la direction ne prolonge pas celle de la particule α correspondante. Il y a assez souvent apparition au même point d'une trajectoire d'atome projeté.

Pour expliquer ces grandes déviations, M. Joliot avait envisagé plusieurs hypothèses possibles et en particulier, la possibilité pour un atome resté excité, de libérer son énergie d'excitation sous forme cinétique, lors d'un choc contre un atome du gaz.

Mais on peut aussi supposer que les atomes lourds de An et de AcA qui vont se désintégrer sont entourés d'une gouttelette d'eau liquide et, dans ce cas, le rayon de recul doit parcourir à l'intérieur de celle-ci une certaine distance. La somme des déviations subies à l'intérieur de la goutte peut alors apparaître pour l'observateur comme une déviation unique supérieure à la valeur maximum permise par les lois de conservation.

Une semblable hypothèse avait déjà été envisagée [2], puis rejetée parce que la trajectoire de l'atome projeté, lorsqu'elle existe, se trouve dans le plan défini par les trajectoires de l'atome de recul avant et après la déviation. Ceci ne nous paraît

pas un argument décisif. En effet, nous verrons plus loin que le rayon des gouttelettes à envisager doit être équivalent en moyenne à 1,6 mm de l'atmosphère de la chambre et l'on vérifie facilement sur les clichés que la somme des déviations sur un tel parcours est en général nettement inférieure à la précision des mesures de coplanarité qui est assez mauvaise en raison de la faible longueur des trajectoires mesurées.

Cette hypothèse nous permettrait également d'expliquer la grande proportion des atomes projetés au point de désintégration. Ce qu'on observerait serait alors la somme des déviations subies le long du parcours dans la goutte. Nous avons vu que, pour une longueur moyenne de 7,2 mm, chaque rayon projetait en moyenne 5,5 atomes, Parmi ceux-ci, on en observe sensiblement un qui part du point de désintégration, c'est-à-dire de la goutte liquide. Si l'on admet que la section efficace de projection est constante le long du rayon, on est conduit à admettre que le parcours dans la goutte est en moyenne équivalent à $\frac{7,2 \times 1}{4,5} = 1,6$ mm de l'atmosphère de la chambre, ce qui correspond à un parcours dans l'eau liquide égal à 12 millimicrons (une goutte ayant ce rayon comprendrait environ 250 000 molécules).

La valeur moyenne du parcours du rayon de recul se trouverait alors portée à 8,8 mm.

L'hypothèse de la désintégration se produisant dans une goutte d'eau, permet d'expliquer que l'on ait observé des désintégrations où le rayon α n'est prolongé par aucun rayon de recul, son origine étant simplement marquée par une gouttelette où l'atome a dû s'absorber.

De la même manière s'expliquent les photographies qui montrent, au lieu du rayon de recul, deux ou trois trajectoires très courtes à allure de protons : le rayon de recul a encore été absorbé mais quelques-uns des atomes projetés ont réussi à sortir de la goutte et ce sont les fins de parcours que l'on observe.

En ce qui concerne les déviations qui se produisent le long du parcours, il semble, comme l'avait suggéré M. Joliot, qu'un mécanisme du même genre (traversée d'une goutte d'eau) ou un choc contre un groupe de molécules puisse en rendre compte.

On peut s'attendre à ce que le rayon de la goutte subisse d'assez importantes fluctuations et même soit parfois nul. Le cas des rayons n'ayant pas leur origine dans une goutte correspondra aux rayons qui n'ont pas de trajectoire associée à l'origine, et, par suite, on devra constater que la longueur de ces rayons est, en moyenne, supérieure à celle des rayons qui leur sont par ailleurs comparables. Le nombre de tels rayons est, nous l'avons dit, assez faible. Parmi ceux qui ont servi à l'établissement de la courbe de la figure 3, on en trouve deux parmi les six rayons à sept trajectoires associées. Ils ont respectivement pour longueur, 8,1 et 8,5 mm, la moyenne des quatre autres étant 7,0 mm.

Il est intéressant de se demander ce que devient la courbe de la figure 3, si l'on ne conserve que les rayons de recul ayant au moins une trajectoire associée à l'origine. Outre les deux rayons précités, il faut éliminer le rayon n'ayant qu'une seule trajectoire associée, laquelle ne part pas du lieu de la désintégration, et les trois rayons qui n'en ont aucune. La nouvelle courbe ne se trouve donc définie qu'à partir de deux trajectoires associées et se confond alors avec l'ancienne.

Si l'on extrapole cette courbe vers l'origine, on trouve que le parcours pour zéro ou une trajectoire associée devrait être de l'ordre de 7,2 mm. Or, nous observons qu'il est en réalité environ 2 mm plus grand, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du parcours dans la gouttelette que nous avions estimé d'une façon indépendante.

Ainsi s'interpréterait la discontinuité qui apparaît sur la courbe de la figure 2.

Il faut remarquer que, pour un nombre donné de trajectoires associées, les fluctuations de parcours sont très importantes. D'après ce qui précède, ces fluctuations ne pourraient être dues aux pertes d'énergie consécutives aux chocs atomiques puisque celles-ci seraient toujours très faibles. Il semble que la principale cause soit alors la fluctuation de la charge du rayon, également consécutive aux chocs atomiques, et qui doit être très importante à en juger par les fluctuations de la densité d'ionisation qu'on observe sur les clichés.

Il importe de noter que, si une gouttelette d'eau existe à l'origine, elle influe également sur le parcours des particules projetées, et les parcours donnés par la courbe de la figure 5 devraient être majorés d'une quantité comprise entre 0 et 15μ. Il en résulterait une modification correspondante du pouvoir d'arrêt par rapport à l'air que nous avions calculé.

En résumé, l'hypothèse de la goutte d'eau permettrait de rendre compte :

1° Des grandes déviations à l'origine;

2° De la grande probabilité de projection à l'origine;

3° Des aspects anormaux de certains rayons de recul;

4° De la forme de la courbe donnant le parcours en fonction du nombre d'atomes projetés (*fig.* 3).

Cependant la difficulté essentielle consiste à comprendre pourquoi les atomes qui vont se désintégrer sont entourés d'une telle gouttelette. Deux mécanisme différents peuvent être invoqués pour en rendre compte.

En premier lieu, on peut imaginer que les atomes de An ou de AcA qui se trouvent dans la chambre et qui sont beaucoup plus lourds que les atomes qui en constituent l'atmosphère, se comportent un peu comme des poussières et deviennent dès le début de

la chute du piston des centres de formation de microgouttelettes. Si l'on remarque que les 250000 mol. en cause sont initialement réparties dans une sphère de $5{,}2.10^{-5}$ cm de rayon, que cette dimension est inférieure à leur libre parcours moyen, et que leur vitesse d'agitation thermique est approximativement 6.10^4 cm/sec, on voit que le temps nécessaire à la condensation est de l'ordre de 10^{-9} sec, c'est-à-dire extrêmement petit vis-à-vis du temps de chute du piston. Une telle condensation a donc le temps de se produire entre le début de la chute du piston et le moment où la chambre devient sensible, c'est-à-dire où des gouttes beaucoup plus grosses peuvent se former sur les particules chargées. En ce qui concerne les atomes de AcA dont la désintégration suit dans un temps très court celle de An, on conçoit facilement qu'ils soient un centre de condensation privilégié car les expériences de recueil des atomes radioactifs par recul dans un champ électrique nous montrent qu'ils restent chargés pendant assez longtemps après la désintégration qui leur a donné naissance. Il est même possible qu'il en soit de même pour An dont la période n'est que de quelques secondes. Cette dernière remarque permettrait de comprendre que les expérimentateurs qui ont travaillé avec des gaz lourds (Kr, SF^6) n'aient pas observé que le brouillard se formait plus facilement, ce qui devrait être le cas dans notre hypothèse. Ceci pourrait également s'expliquer, suivant une suggestion de M. Joliot, en admettant que la condensation sur les atomes lourds se produit, non pas au début de la détente de la chambre, mais au cours de celle qui accompagne l'introduction de An. Le rapport de détente est alors très élevé et le gaz refroidi introduit dans la chambre donne certainement lieu à condensation. Lorsque la détente se produit, une quinzaine de secondes plus tard, il est à peu près certain que les gouttes n'ont pas complètement disparu mais existent encore sous des dimensions microscopiques.

En second lieu, on peut supposer que puisque des microgouttes persistent certainement en grand nombre très longtemps après les détentes dans l'atmosphère de la chambre, les atomes de An y sont absorbés par solubilité. Il est facile de vérifier par un calcul grossier que cette hypothèse ne conduit pas à des résultats absurdes. Si nous considérons un atome de An soumis à l'agitation thermique, il rencontrera soit des molécules H_2O, soit des gouttelettes (en négligeant la présence de l'air). Nous pouvons admettre que s'il heurte une goutte il y restera fixé et il est possible de calculer la proportion d'eau qui doit être condensée pour que pratiquement tous les atomes de An soient ainsi absorbés.

Le libre parcours moyen est de l'ordre de 3.10^{-4} cm, la vitesse moyenne d'agitation thermique est approximativement 5.10^4 cm/sec, et le chemin parcouru pendant les 15 sec de présence dans la chambre 75.10^4 cm. Le nombre total de chocs subis est 25.10^8. Il suffirait donc d'une gouttelette pour 25.10^8 mol. non condensées pour rendre compte des faits observés. Chaque goutte correspondant à 25.10^4 mol. cela correspondrait à la condensation de seulement 1/10 000e de l'eau présente dans la chambre.

Comme chaque cm^3 contient $4{,}25.10^{17}$ mol. H_2O, il contiendrait alors environ $1{,}7.10^8$ gouttelettes. Par ailleurs, on observe en moyenne 12 désintégrations par détente dans les 600 cm^3 de la chambre, soit six désintégrations de An. On calcule facilement, compte tenu de ce que la détente se fait après environ quatre périodes de An et de ce que le temps d'efficacité est de l'ordre de 10^{-3} sec, que dans chaque centimètre cube de la chambre on a introduit environ 10^3 atomes de An, soit $1{,}7.10^5$ fois moins qu'il n'y a de gouttelettes.

En résumé, l'hypothèse de la goutte d'eau ne paraît pas en contradiction avec ce que nous pouvons imaginer sur le comportement de l'atmosphère de la chambre à détente. Néanmoins, avant de pouvoir soit l'adopter, soit la rejeter définitivement, il apparaît qu'un travail expérimental nouveau, dirigé spécialement dans ce sens, est nécessaire.

Ce travail nous a été suggéré par M. Joliot à qui il nous est agréable d'adresser ici nos vifs remerciements pour l'intérêt avec lequel il en a suivi la réalisation et pour les conseils et suggestions dont il nous a fait bénéficier.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bohr, Brostrom, Boggild, Lauritsen, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 651-654.
[2] F. Joliot, *Journal de Physique*, 1934, V, **219**.
[3] F. Joliot, *Journal de Physique*, 1934, **216**.
[4] Blackett et Lees, *P. R. S.*, 1932, **134**, p. 658.
[5] Gerthsen, *Ann. der Physik*, 1930, **5**, p. 657.
[6] Ruckardt, *Ann. der Physik*, 1923, **14**, p. 377.